

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Desarrollo de sistemas bifuncionales "adsorbente-
fotocatalizador" para la degradación de contaminantes en
aire**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ingrid Jansson Bautista

Directores

Silvia Suárez Gil
Benigno Sánchez Cabrero

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ingeniería Química



Desarrollo de sistemas bifuncionales “adsorbente-fotocatalizador” para la degradación de contaminantes en aire

TESIS DOCTORAL

Ingrid Jansson Bautista

Madrid, 2017



GOBIERNO
DE ESPAÑA

MINISTERIO
DE ECONOMÍA, INDUSTRIA
Y COMPETITIVIDAD

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, Dpto. INGENIERIA QUIMICA

**Desarrollo de sistemas bifuncionales
“adsorbente-fotocatalizador” para la degradación
de contaminantes en aire**

Memoria presentada para optar al título de Doctor por la
Universidad Complutense de Madrid por:

Ingrid Jansson Bautista

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y
Tecnológicas (CIEMAT), Unidad de Análisis y Tratamiento
Fotocatalítico de Contaminantes en Aire (FOTOAIR).

Dirigida por:

Dr. Silvia Suárez Gil y Dr. Benigno Sánchez Cabrero

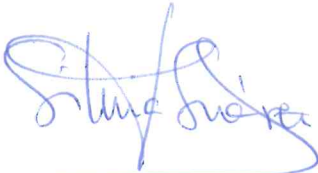
Madrid, 2017

La Dr. Silvia Suárez Gil y el Dr. Benigno Sánchez Cabrero, doctores e investigadores del Grupo de Análisis y Tratamiento Fotocatalítico de Contaminantes en Aire perteneciente a la División de Energías Renovables del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT),

CERTIFICAN

Que el trabajo de investigación titulado **“DESARROLLO DE SISTEMAS BIFUNCIONALES “ADSORBENTE-FOTOCATALIZADOR” PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EN AIRE”**, ha sido realizado bajo su dirección en el Grupo de Análisis y Tratamiento Fotocatalítico de Contaminantes en Aire del CIEMAT y constituye la memoria que presenta Dña. Ingrid Jansson Bautista para optar al Grado de Doctor.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado, en Madrid a 26 de abril de 2017.



Fdo. Dr. Silvia Suárez Gil



Fdo. Dr. Benigno Sánchez Cabrero

*A mis padres y a
Sergio*

*“Se puede vivir dos meses sin comida y dos
semanas sin agua, pero sólo se puede vivir unos
minutos sin aire. La tierra no es herencia de nuestros
padres, sino un préstamo de nuestros hijos. El amor
es la fuerza más grande del universo, y si en el
planeta hay un caos medioambiental es también
porque falta amor por él.”*

Mahatma Gandhi

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación se ha realizado en el Grupo de Análisis y Tratamiento Fotocatalítico de Contaminantes en Aire del CIEMAT (FOTOAIR-CIEMAT), bajo la dirección de la Dr. Silvia Suarez Gil y el Dr. Benigno Sánchez Cabrero. A ellos quiero expresar mi más sincero agradecimiento por darme esta oportunidad, por la confianza depositada, por su dedicación, apoyo, por enseñarme sus conocimientos y por su interés personal.

A Silvia, porque has sido mucho más que mi directora de tesis, porque me has ayudado siempre en todo lo que he necesitado, por tu comprensión, cariño y paciencia. Has sido la mejor de las directoras y has sabido sacar lo mejor de mí. Por introducirme en el mundo de la investigación, compartir conmigo tus conocimientos, enseñarme y guiarme. A Beni, por haberme abierto las puertas de su grupo de investigación, por transmitirme su visión realista, por sus conocimientos, consejos y por hacerme sentir parte de FOTOAIR.

Al Ministerio de Economía y Competitividad, por la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador, que me ha permitido además la realización de estancias en otros centros de investigación internacionales.

A la Prof. Aurora Santos, Catedrática de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, por su ayuda y colaboración en todo momento.

Al personal del CIEMAT, por su ayuda cuando la he necesitado.

Al Prof. Bunsho Ohtani, por haberme acogido en su laboratorio, por haber compartido conmigo sus conocimientos y consejos, por ayudarme a resolver mis problemas, por haberme dedicado su escaso y valioso tiempo, por ser tan atento y por introducirme dentro de la cultura japonesa.

Al Prof. Dionysios Dionysiou, por dejarme formar parte de su laboratorio durante mi estancia, por transmitirme sus ideas, por introducirme en un tema diferente, por su disponibilidad, amabilidad y apoyo. También quiero agradecer a la Dr. Daphne Hermosilla la gran ayuda que me prestó durante mi estancia en Cincinnati, tanto a nivel personal como laboral. Gracias por facilitarme tanto mi estancia, sin ti no sé qué hubiera sido de mí.

Al Dr. Javier García del Centro Nacional de Microscopía Electrónica por los análisis de microscopía electrónica. Por el tiempo dedicado, su disponibilidad y por su ayuda desinteresada. Ha sido una suerte tener a un experto que me ayudara en esta materia.

Al Dr. Sergio Rojas y al Dr. Miguel Ángel Peña del Instituto de Catálisis y Petroquímica, por los análisis de ATG-ATD y XPS. Gracias por vuestro tiempo y vuestra inestimable ayuda en el análisis e interpretación de los resultados obtenidos.

A la Unidad de Apoyo del Instituto de Catálisis y Petroquímica por los innumerables análisis de rayos X e isothermas de adsorción-desorción de N₂. A la Dr. Rocío Campos del

CIEMAT por ayudarme a completar los análisis de isothermas de adsorción-desorción de N₂, brindando su ayuda, sus conocimientos y su tiempo. Al Dr. Malcolm Yates del Instituto de Catálisis y Petroquímica, por compartir sus altos conocimientos en isothermas.

Al Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid, especialmente a la Unidad de Análisis Elemental y a la Unidad de Espectroscopia Molecular, por los análisis de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo y resonancia magnética molecular.

Al Prof. Pedro Ávila, por compartir sus amplios conocimientos en reacciones catalíticas e ingeniería química, por su amabilidad y por su disponibilidad siempre que le hemos necesitado.

Al laboratorio de rayos X de la Unidad de Espectroscopia perteneciente a la División de Química del CIEMAT, por los análisis de fluorescencia de rayos X.

A la Unidad de Análisis y Tratamiento Fotocatalítico de Contaminantes en Aire (FOTOAIR), que ha ido evolucionando a lo largo de estos cuatro años. De todos me llevo algo, y ha sido un placer haber trabajado con vosotros. Especialmente quiero agradecer a Gloria, siempre dispuesta a ayudar, además de ser un gran apoyo. A Raúl, por su disponibilidad y ayuda. Asimismo, quiero darles las gracias a Olga, Carlos y Juan, con los que he compartido laboratorio y equipos, por vuestro buen humor y por todos los buenos momentos. Además, quiero agradecer a Olga y a Carlos el tiempo que han dedicado en ayudarme a mejorar la redacción de la tesis, su apoyo en todo momento y ánimo. A todos los estudiantes que han pasado por el laboratorio, siempre dispuestos a colaborar y a ayudar. Y aunque no formen parte del grupo, a Alfonso y Félix, por ese café de media mañana que te hace el día más ameno. Sin vosotros estos años no hubieran sido lo mismo.

A los becarios del CIEMAT, especialmente a Natalia, que me han ayudado, apoyado y entretenido durante estos años como compañeros y amigos, por esas comidas tan amenas que te hacen desconectar y pasar un rato agradable.

A todos los amigos y compañeros que he tenido el placer de conocer durante mis estancias, por acogerme y hacerme sentir como en casa, especialmente a Mavi, Annais, Baris, Lupita, Kobayashi, Asuka, Reo, Haruna, Maya, Akio, Shugo, Yukari, Akin, Vasilea, Meredith y Han. Con una mención especial a Mavi, que aunque desde la distancia, me sigue dando fuerzas y buenos consejos. A ellos les debo también que aquellas estancias fueran mucho más agradables y productivas de lo que yo me hubiese imaginado.

A mis amigos de siempre, porque habéis estado ahí en todos los momentos, especialmente a los que más cerca he sentido durante estos cuatro años: Celia, Rubén, Pati, Galvin, Carla, Manolo, Ari, Bochu, familia Ker, Poldi y Rocío. Gracias por estar ahí en la distancia y en la cercanía, por apoyarme y escucharme en los malos y buenos momentos, por

compartir risas y complicidades y por hacerme disfrutar de la vida. Sé que vuestra amistad traspasa tiempo y fronteras. Manolo, que es capaz de hacerme olvidar todo y cambiarlo por risas. Carla, rebelde sin causa, que con su sonrisa e ironía te llega al corazón. Poldi, que siempre me aporta tranquilidad y me enseña cómo aprovechar cada momento al máximo. Pati, que desde que la conocí se ha convertido en una de mis mejores amigas, por su amistad sincera, por su apoyo infinito y por alegrarse tanto de mis logros. Celia, que suerte tenerte a mi lado desde los 4 años, para mí siempre serás como mi hermana.

A mi familia, a los que estuvieron y a los que están, porque sois un apoyo incondicional. Porque os adoro y sin vosotros nada de esto tendría sentido. A Merche por ser tan buena conmigo y hacerme sentir como una más de la familia. A mis cuñados y sobrinos por los buenos ratos que pasamos. A mi ahijada Irene, por ser tan alegre. A mi tía Dori, por esas croquetas tan ricas que me sientan tan bien y por la tarta de zanahoria más rica que existe. A mis innumerables tíos, primos y sobrinos... Y especialmente a mi yaya, porque siempre está pendiente de todos, por la preocupación que te han causado mis estancias en el extranjero, por tu gran corazón y por estar siempre ahí.

A mis padres, sois la mejor enseñanza que he recibido en la vida y a los que les debo todo lo que tengo y lo que soy. Gracias por hacerme ser como soy, por vuestro amor incondicional, porque pase lo que pase siempre puedo contar con vosotros. A mi padre, la persona más buena e inteligente que conozco, que durante el último año no se ha olvidado de preguntarme cada día que cuántas páginas había escrito, por fin puedo decir: ¡He terminado! Y a mi madre, siempre orgullosa de mí y que me demuestra cada día como ser una mujer fuerte, luchadora y valiente. A vosotros, que sois tanto de mí, va especialmente dedicado este trabajo. ¡Os quiero muchísimo!

A Sergio, por estar siempre a mi lado, por creer en mí, apoyar mis decisiones, por hacerme tan feliz y por ser la música que da ritmo a mi corazón. Porque: 🎵 🎵 Toda una vida, estaría contigo, no me importa en qué forma, ni cómo ni dónde pero junto a ti... 🎵 🎵. Gracias por todo, por tanto, por siempre.

GRACIAS a todos los que, de una u otra forma, habéis formado parte de este trabajo.

ÍNDICE

RESUMEN	1
SUMMARY	5
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	9
1.1 CALIDAD DEL AIRE	11
1.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (VOCs)	15
1.2.1 Aldehídos	16
1.2.2 Compuestos organoclorados	17
1.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	19
1.3.1 Fotocatálisis Heterogénea	20
1.3.2 Fotocatalizadores	24
1.3.2.1 Óxido de titanio (TiO ₂)	26
1.4 FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS ADSORBENTE/FOTOCATALIZADOR	30
1.4.1 Zeolitas	32
1.4.1.1 Propiedades de las zeolitas	32
1.4.1.2 Tipos de zeolitas	34
1.4.1.3 Sistemas híbridos zeolita/TiO ₂	38
1.4.2 Carbones	40
1.4.2.1 Propiedades de los carbones	40
1.4.2.2 Tipos de carbones	41
1.4.2.3 Sistemas híbridos carbón/TiO ₂	43
1.5 FOTOCATALIZADORES ACTIVOS EN LA REGIÓN DEL VISIBLE	45
1.6 OBJETIVOS	48
1.7 BIBLIOGRAFÍA	49
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	59
2.1 PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES	61
2.1.1 Materiales seleccionados	61
2.1.1.1 Zeolitas	61
2.1.1.2 Carbones	62
2.1.1.3 Óxido de titanio comercial	63
2.1.1.4 Titanio sol-gel	63
2.1.1.5 Partículas decahédricas de óxido de titanio anatasa (DAPs)	64
2.1.2 Híbridos zeolita/TiO ₂	65
2.1.2.1 Híbridos zeolita/TiO ₂ preparados por impregnación húmeda incipiente	65

2.1.2.2	Híbridos zeolita/TiO ₂ preparados por mezcla mecánica	66
2.1.2.3	Híbridos zeolita/DAP preparados por liofilización	66
2.1.3	Híbridos zeolita/WO ₃ -Pt.....	66
2.1.4	Híbridos carbón/TiO ₂	67
2.1.4.1	Híbridos carbón/TiO ₂ preparados por impregnación húmeda incipiente	67
2.1.4.2	Híbridos carbón/TiO ₂ preparados por mezcla mecánica	68
2.1.5	Nomenclatura	68
2.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	69
2.2.1	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	70
2.2.2	Fluorescencia de rayos X (XRF)	71
2.2.3	Difracción de rayos X (XRD)	71
2.2.4	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA-DTA).....	73
2.2.5	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	73
2.2.6	Microscopía electrónica.....	74
2.2.7	Ángulo de contacto.....	77
2.2.8	Microelectroforesis de láser Doppler.....	79
2.2.9	Espectroscopia UV-VIS	81
2.2.10	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	82
2.3	SISTEMAS EXPERIMENTALES PARA LA EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	83
2.3.1	Reactor de lecho fijo en continuo para el análisis de VOCs	83
2.3.2	Ensayos de adsorción	89
2.3.3	Sistema para el análisis de degradación de ácido acético en agua	89
2.3.4	Sistema para el análisis de degradación de acetaldehído en aire.....	90
2.4	BIBLIOGRAFÍA	92

CAPÍTULO 3. SISTEMAS HÍBRIDOS ZEOLITA/TiO₂ 95

3.1	ZEOLITAS	97
3.1.1	Caracterización de los materiales comerciales.....	97
3.1.1.1	Fluorescencia de rayos X (XRF)	97
3.1.1.2	Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA-DTA).....	98
3.1.1.3	Difracción de rayos X (XRD)	100
3.1.1.4	Microscopía electrónica.....	103
3.1.1.5	Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	104
3.1.1.6	Capacidad de adsorción.....	106
3.2	FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS ZEOLITA/TiO ₂ PREPARADOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN HÚMEDA INCIPIENTE	109
3.2.1	Influencia del contenido en TiO ₂	109
3.2.2	Influencia de la estructura de la zeolita y la relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	114

3.3 FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS ZEOLITA/TiO ₂ PREPARADOS POR EL MÉTODO DE MEZCLA MECÁNICA.....	122
3.3.1 Influencia del contenido en TiO ₂	122
3.3.2 Influencia de la estructura de la zeolita y la relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃	127
3.4 FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS ZEOLITA/DAP PREPARADOS POR EL MÉTODO DE LIOFILIZACIÓN.....	132
3.4.1 Caracterización de los híbridos zeolita/DAP	133
3.4.2 Actividad fotocatalítica de las zeolitas/DAP	139
3.5 INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL TiO ₂ EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	140
3.5.1 Espectroscopia UV-Vis.....	145
3.5.2 Migración electroforética	146
3.6 EFECTO SINÉRGICO ENTRE LA ZEOLITA Y EL TiO ₂	149
3.7 BIBLIOGRAFÍA	154

CAPÍTULO 4. SISTEMAS HÍBRIDOS ZEOLITA/WO₃-Pt

SENSIBLES A LA LUZ VISIBLE.....	159
4.1 SISTEMA WO ₃ -Pt.....	161
4.1.1 Actividad fotocatalítica.....	161
4.1.2 Propiedades de la fase fotocatalítica WO ₃ -Pt	164
4.2 SISTEMAS ZEOLITA/WO ₃ -Pt.....	165
4.2.1 Caracterización de los híbridos zeolita/WO ₃ -Pt	166
4.2.2.1 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	166
4.2.2.2 Espectroscopia UV-Vis.....	168
4.2.2.3 Difracción de rayos X (XRD)	170
4.2.2.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	171
4.2.2.5 Microscopía electrónica.....	173
4.2.2.6 Capacidad de adsorción.....	175
4.2.2 Actividad fotocatalítica.....	175
4.2.2.1 Reactor discontinuo sin agitación.....	175
4.2.2.2 Reactor de lecho fijo y flujo continuo.....	177
4.2.3 Correlación entre sistemas de flujo discontinuo sin agitación y sistemas de lecho fijo y flujo continuo	179
4.3 BIBLIOGRAFÍA	182

CAPÍTULO 5. SISTEMAS HÍBRIDOS CARBÓN/TiO₂	185
5.1 CARBONES	187
5.1.1 Caracterización de los materiales comerciales	188
5.1.1.1 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA-DTA)	188
5.1.1.2 Espectroscopia UV-Vis	190
5.1.1.3 Difracción de rayos X (XRD)	191
5.1.1.4 Microscopía electrónica	192
5.1.1.5 Hidrofobia-hidrofilia de los carbones	196
5.1.1.6 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	196
5.1.1.7 Capacidad de adsorción	199
5.2 FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS CARBÓN/TiO ₂	202
5.2.1 Influencia del método de preparación	202
5.2.2 Influencia de la naturaleza del carbón en la actividad fotocatalítica	211
5.2.2.1 Degradación fotocatalítica de formaldehído	212
5.2.2.2 Degradación fotocatalítica de tricloroetileno	213
5.3 CONSIDERACIONES SOBRE LA INTERACCIÓN ENTRE EL CARBÓN Y EL TiO ₂	215
5.4 BIBLIOGRAFÍA	219

CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE LOS COMPARATIVO DE LOS FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS SELECCIONADOS	223
6.1 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD CON EL TIEMPO DE REACCIÓN	225
6.2 INFLUENCIA DE LA HUMEDAD RELATIVA	228
6.3 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS ADSORBENTE/TiO ₂	234
6.4 ESTIMACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN A ESCALA DEMOSTRACIÓN	237
6.5 BIBLIOGRAFÍA	247

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	249
7.1 CONCLUSIONES	251

ANEXO

NOMENCLATURA INGLESA

AC	Activated Carbón (Carbón activado)
AOPs	Advanced Oxidation Processes (Procesos Avanzados de Oxidación)
AOTs	Advanced Oxidation Technologies (Tecnologías Avanzadas de Oxidación)
APHs	Adsorbent-Photocatalyst Hybrids (Híbridos adsorbente fotocatalizador)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)
Band gap	Banda prohibida
BTEX	Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene (Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno)
C ₆₀	Fullerene (Fullereno)
CA	Contact Angle (Ángulo de contacto)
CCD	Charge Coupled Device (Dispositivo acoplado de carga)
CEM	Controlled Evaporator Mixer (Mezclador Evaporador Controlado)
CNTs	Carbon nanotubes (Nanotubos de carbón)
CPC	Compound Parabolic Collector (Captador Parabólico Compuesto)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposición química en fase vapor)
DAP	Decahedral Anatase Titania Particles (Partículas decaédricas de TiO ₂ anatasa)
DSA	Drop Shape Analyzer (Analizador de forma de gota)
EEA	European Environment Agency (Agencia Europea de Medio Ambiente)
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones)
EPD	Electrophoretic Deposition (Deposición electroforética)
EU	European Union (Unión Europea)
FAU	Faujasite (Faujasita)
FID	Flame ionization detector (Detector de ionización de llama)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier)
FWHM	Full Width at Half Maximum (Anchura a media altura)
GC	Gas Chromatograph (Cromatógrafo de gases)
GMCs	Mesoporous Graphitized Carbons (Carbones Grafitizados Mesoporosos)
GO	Graphene (Grafeno)
GSHV	Gas Hourly Space Velocity (Velocidad espacial)
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución)
IAQ	Indoor air quality (Calidad de aire interior)
ICDD	International Centre for Diffraction Data (Centro Internacional de Datos de Difracción)

ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente)
IEP	Isoelectric Point (Punto isoeléctrico)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)
IZA	International Zeolite Association (Asociación internacional de la zeolita)
K-M	Kubelka Munk
MFC	Mass Flow Controller (Controlador de flujo)
MOR	Mordenite (Mordenita)
MWCNTs	Multi-walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de paredes múltiples)
NEC	National Emission Ceilings (Límites Nacionales de Emisión)
OCs	Organochlorine Compounds (Compuestos organoclorados)
PMMA	Polymethylmethacrylate (Polimetilmetacrilato)
POPs	Persistent Organic Compounds (Compuestos Orgánicos Persistentes)
PTC	Parabolic Trough Collectors (Colector Parabólico)
PVD	Physical Vapor Deposition (Deposición física en fase vapor)
SBU	Secondary Building Units (Unidades secundarias de construcción)
SEM-EDX	Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (Microscopía electrónica de barrido con Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva)
SWCNTs	Single-Walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de una sola capa de lámina de grafeno)
TCD	Thermal Conductivity Detector (Detector de conductividad térmica)
TGA-DTA	Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (Análisis termogravimétrico y térmico diferencial)
TIP	Titanium isopropoxide (Isopropóxido de titanio)
UHV	Ultra High Vacuum (Ultra vacío)
UV-Vis	Ultraviolet-Visible (Ultravioleta-Visible)
VOCs	Volatile Organic Compounds (Compuestos Orgánicos Volátiles)
XRD	X-ray diffraction (Difracción de rayos X)
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescencia de rayos X)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X)
Y-L	Laplace-Young
ZCP	Zero Charge Point (Punto de carga cero)

RESUMEN

El impacto de la contaminación del aire sobre la salud y el medioambiente es una preocupación importante en la sociedad actual. Los compuestos orgánicos volátiles llamados comúnmente por su acrónimo en inglés (VOCs), contribuyen a fenómenos atmosféricos tan importantes como el *smog* fotoquímico. Además muchos de estos compuestos producen daños en las vías respiratorias y son considerados carcinogénicos. Dentro de las tecnologías para el control de la contaminación, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser eficiente tanto en fase acuosa como en fase gas. Esta tecnología se basa en la excitación de un semiconductor con energía de longitud de onda adecuada, para generar pares electrón/hueco. Estos son capaces de reaccionar dando lugar a especies altamente oxidantes, involucradas en las reacciones de oxidación-reducción. Las principales ventajas de esta tecnología frente a otros procesos radican en que permite degradar mezclas complejas de contaminantes, opera a temperatura ambiente y se pueden emplear lámparas de baja potencia o luz solar natural como fuente de excitación. A pesar de que la mayoría de los estudios fotocatalíticos publicados en la bibliografía están relacionados con la degradación de contaminantes en agua, el interés por la depuración de aire, tanto interior como exterior, es cada vez mayor. Por otro lado, la mayor parte de los estudios fotocatalíticos en aire se realizan en condiciones muy alejadas de la realidad, en reactores discontinuos y elevados tiempos de residencia.

Aunque el TiO_2 es el fotocatalizador por excelencia debido a sus propiedades, bajo precio, abundancia e inocuidad, en los últimos años se han abordado diferentes estrategias para promover su eficiencia. Los sistemas fotocatalíticos bifuncionales basados en un adsorbente y un fotocatalizador conocidos por su acrónimo en inglés (APHs) son una familia de materiales que ofrecen grandes posibilidades para el tratamiento de contaminantes. Estudios realizados con la participación de la Unidad FOTOAIR, han demostrado que los materiales híbridos basados en sepiolita y TiO_2 consiguen aumentar la velocidad de reacción respecto al semiconductor de referencia, disminuyendo la formación de subproductos de reacción y favoreciendo la mineralización. La combinación de las propiedades fotocatalíticas del semiconductor con las propiedades del adsorbente permite obtener mejoras notables en la eficiencia fotocatalítica.

Existen otros adsorbentes que pueden suponer una alternativa interesante al silicato de magnesio, como las zeolitas y los carbones. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con elevada área superficial, alta microporosidad, gran capacidad de adsorción, acidez y selectividad de forma. Igualmente, los carbones son otros de los adsorbentes más utilizados en el control de la contaminación, debido a su elevada área superficial, estructura porosa y características estructurales únicas. Además, sus propiedades ópticas pueden favorecer la absorción de luz en un amplio rango de longitud de onda.

Así, este trabajo plantea como objetivo principal el desarrollo de fotocatalizadores híbridos basados en un adsorbente y un fotocatalizador, que mejoren las propiedades de los sistemas convencionales para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en fase gas, tanto en presencia de luz UV-A como de luz visible. Para ello, se propone el uso de diferentes adsorbentes con distintas

propiedades estructurales y químicas, como son las zeolitas y los carbones, junto con un semiconductor como es el óxido de titanio. Se han seleccionado dos moléculas contaminantes modelo: i) el formaldehído, característico de aire interior y ii) el tricloroetileno, un compuesto organoclorado emitido en industrias que requieren el uso de disolventes. Otro de los objetivos planteados en esta memoria, es el desarrollo de fotocatalizadores sensibles a la luz visible, que permitan un mayor aprovechamiento del espectro de radiación solar. Para lograr estos objetivos, se han seleccionado dos tipos de zeolitas comerciales, con estructura FAU (zeolita Y) y MFI (ZSM-5) y relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 5 y 280. Además, se han seleccionado cuatro tipos de carbones comerciales, micro-mesoporosos con distinto grado de grafitización e hidrofobia para conformar el sistema híbrido.

El **Capítulo 1** se ha recogido una introducción general sobre las principales líneas de trabajo en las que se fundamenta esta memoria y se describen los principales objetivos de esta tesis doctoral. A continuación, en el **Capítulo 2**, se han definido los materiales, métodos de preparación y técnicas de caracterización utilizados. Además, se han recogido los sistemas experimentales donde se han llevado a cabo los estudios de actividad fotocatalítica.

Las principales características físico-químicas de las zeolitas comerciales seleccionadas se han analizado en el **Capítulo 3**. Estas zeolitas se han combinado con diferentes óxidos de titanio, variando el método de incorporación del semiconductor. Así, se han obtenido dos series de fotocatalizadores diferentes: la serie “Zxly” sintetizadas mediante impregnación húmeda incipiente con nanopartículas de un sol de TiO_2 y la serie “ZxMy” preparadas mediante mezcla mecánica utilizando TiO_2 -anatasa comercial de elevada área superficial. Se ha evaluado la influencia del contenido en TiO_2 en las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas. Estos estudios han permitido seleccionar un contenido del 8 % peso de nanopartículas de TiO_2 para la serie “Zxly” y un 50 % peso de TiO_2 comercial para la serie “ZxMy”. Además se ha evaluado el efecto de la naturaleza de la zeolita y la influencia de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en las principales propiedades de los híbridos zeolita/ TiO_2 . Ambos parámetros tienen una gran influencia en las propiedades fotocatalíticas. Los APHs sintetizados con la zeolita ZSM-5 y elevado contenido en silicio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$) promueven la velocidad de reacción. Esto se ha relacionado con las propiedades texturales, su naturaleza hidrófoba y la adsorción moderada del contaminante. Por otro lado, se han sintetizado por primera vez partículas decaédricas de TiO_2 anatasa (Ti-DAP) inmovilizadas sobre estos materiales microporosos, dando lugar a la serie denominada zeolita/DAP. La incorporación de un 8 % peso de Ti-DAP con la familia de planos bien definidos $\{1\ 0\ 1\}$ y $\{0\ 0\ 1\}$ en las zeolitas mediante liofilización, mantiene la estructura del material microporoso y mejora la fotoactividad respecto al Ti-DAP, el TiO_2 comercial y los fotocatalizadores de la serie “ZxMy”. La presencia de la familia de planos $\{0\ 0\ 1\}$ son responsables de una mejor separación del par electrón-hueco favoreciendo la fotooxidación. Todos los híbridos preparados con zeolita ZSM-5 de alto contenido en silicio, mejoran las propiedades del TiO_2 de referencia, independiente del método de preparación. La incorporación de pequeñas cantidades de nanopartículas de TiO_2 mediante impregnación húmeda incipiente es el método más eficiente, asociada a una alta dispersión del semiconductor sobre la superficie de la zeolita. Por

último, se ha analizado el efecto sinérgico existente entre la zeolita y el TiO_2 . Los resultados sugieren que los procesos de difusión de especies adsorbidas desde el adsorbente al semiconductor y viceversa, así como la migración remota de especies reactivas desde el semiconductor a la zeolita, son responsables de la mejora de las propiedades fotocatalíticas.

Respecto a la síntesis de fotocatalizadores sensibles a la luz visible, en el **Capítulo 4** se describen las propiedades de los sistemas zeolita/ WO_3 -Pt. Para ello, se han sintetizado fotocatalizadores basados en WO_3 y Pt como cocatalizador mediante el método de fotodeposición. El WO_3 -Pt (8 % peso) se ha incorporado a las zeolitas mediante el método de liofilización. Todos los sistemas híbridos zeolita/ WO_3 -Pt sintetizados han mostrado actividad fotocatalítica en la degradación de VOCs con luz UV-A y más importante con luz visible. Los resultados obtenidos son muy prometedores, ya que se han alcanzado valores de conversión de tricloroetileno del 30 % utilizando únicamente luz visible como fuente de irradiación. Asimismo, se ha establecido una correlación entre los ensayos realizados en reactores de lecho fijo continuo y discontinuo, que ha permitido comparar ambos sistemas.

El estudio de los sistemas carbón/ TiO_2 se detalla en el **Capítulo 5**. Primero, se han analizado las características más importantes de estos carbones, determinando su estabilidad térmica, propiedades ópticas, texturales y morfológicas, entre otras. Al igual que en el caso de los sistemas zeolita/ TiO_2 , se ha analizado la influencia del método de preparación comparando los resultados obtenidos con las muestras de la serie “Cxly” y “CxMy”. La incorporación de nanopartículas de titanio por el método de impregnación incipiente ha resultado en una serie de fotocatalizadores poco eficientes para la degradación de VOCs. La baja actividad de la serie “Cxly” se ha relacionado con la penetración de las nanopartículas de óxido de titanio en la estructura porosa del carbón y la absorción competitiva de la radiación UV-A entre ambos materiales. En este caso, los híbridos “CxMy” preparados por mezcla mecánica con relación carbón: TiO_2 1:1, dan lugar a fotocatalizadores eficientes para la degradación de aldehídos y compuestos organoclorados. A continuación, se ha evaluado el efecto que tiene la naturaleza del carbón, su estructura micro-mesoporosa e hidrofobia en las propiedades fotocatalíticas. La hidrofobia del carbón así como la relación óptima entre el área microporosa y externa son parámetros importantes para el diseño de sistemas híbridos eficientes basados en carbón. Asimismo, estos materiales son especialmente relevantes en las reacciones en las que se forman subproductos de reacción no deseados, aumentando la selectividad a CO_2 .

Los sistemas híbridos zeolita/ TiO_2 y carbón/ TiO_2 más eficientes, se han seleccionado para llevar a cabo los estudios descritos en el **Capítulo 6**. Así, se ha analizado la estabilidad con el tiempo de reacción y el efecto de la presencia de vapor de agua en la actividad fotocatalítica. Ambos sistemas bifuncionales han mostrado una alta estabilidad tras 72 h de uso continuado en reacción. El sistema basado en zeolita, ha permitido alcanzar una mineralización completa de tricloroetileno cuando se incorpora un 35 % R.H. manteniendo los valores de conversión en ausencia de humedad. Los materiales basados en carbón, han mostrado una ligera variación de sus propiedades en el rango entre el 0-35 % R.H., atribuido a su naturaleza hidrófoba. En todos los casos, los fotocatalizadores desarrollados en este trabajo han mejorado al sistema de referencia sepiolita/ TiO_2 . Por último, el

estudio de la conversión con la relación W/F (masa de fotocatalizador/ caudal total) ha permitido determinar la cantidad de material necesario para preparar estructuras monolíticas para el tratamiento de aire contaminado a escala demostración en dos escenarios diferentes: (i) tratamiento de aire interior con un sistema de aire acondicionado y (ii) tratamiento de VOCs emitidos en una planta industrial. Los resultados que se han obtenido son muy prometedores ya que permiten alcanzar altas eficiencias utilizando una menor cantidad de fotocatalizador, respecto a las tecnologías convencionales implementadas en la actualidad.

Finalmente, en el **Capítulo 7**, se han recogido las conclusiones más relevantes extraídas de los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral.

SUMMARY

The impact of air pollution on the health and the environment is a major concern in today's society. Volatile organic compounds (VOCs) contribute to important atmospheric phenomena such as the photochemical smog. In addition, many of these compounds cause severe damage to the respiratory system and are considered carcinogenic. Among the existing technologies for the treatment of these pollutants, heterogeneous photocatalysis has demonstrated to be an efficient process for the abatement of contaminants in air and water phases. Heterogeneous photocatalysis is based on the oxidation of the compounds at semiconductor materials by using radiant energy of suitable wavelength. This technology allows the degradation of complex mixtures of pollutants, operates at room temperature and the photonic activation can be achieved by the radiation provide by low power lamps or, more importantly, from a renewable energy source such as the sunlight. Although most of the photocatalytic studies published in the literature deal with the degradation of pollutants in water, the interest in the purification of air both at indoor and outdoor environments, is increasing in the last years. Most photocatalytic studies in air have been carried out in conditions far from the ones needed in real applications, e.g., high residence times and discontinuous reactors.

Although TiO_2 is the benchmark photocatalyst due to its high photocatalytic performance, low price, non-toxicity, and safety, different strategies have been approached to promote the photocatalytic properties of this semiconductor. One emerging area of interest is related to the development of Adsorbent-Photocatalyst Hybrids (APHs), which are bifunctional materials based on the combination of an adsorbent and a semiconductor phase. These materials can offer great possibilities for the photo-treatment of pollutants. Recent studies have shown that ceramic plates based on magnesium silicate and TiO_2 are able to increase the reaction rate of organochloride compounds with respect to the reference semiconductor, reducing the formation of reaction by-products and promoting the mineralization. The combination of the photocatalytic properties of the semiconductor with the properties of the adsorbent allows a remarkable improvement of the photocatalytic efficiency.

In this way, other adsorbents such as zeolites or coals can be interesting alternative to magnesium silicates. Zeolites are crystalline aluminosilicates with high surface area, microporosity, adsorption capacity, with acidic properties and shape selectivity. Likewise, coals are another family of adsorbents with high surface area, defined porous structure and unique structural characteristics that can be used for the control of pollution. In addition, its optical properties can favor the absorption of light at different wavelengths.

Thus, the main objective of this work is the development of Adsorbent-Photocatalyst Hybrids based on an adsorbent and a photocatalyst, which improve the properties of existing conventional systems for the removal of volatile organic compounds present in the air, both in the presence of UV-A light or visible light. In this thesis, the use of different adsorbents with different structural and chemical properties, such as zeolites and coals, coupled to a semiconductor such as titanium oxide, is demonstrated.

In this thesis, two chemicals were selected as model VOC: i) formaldehyde, a compound characteristic of indoor air and ii) trichloroethylene, an organochlorine compound released in industries requiring the use of solvents. A further goal of this thesis has been the development of visible light responsive photocatalysts in order to extend the use of the solar irradiation for the photodegradation of VOCs.

To achieve these objectives, two types of commercial zeolites with FAU (zeolite Y) and MFI (ZSM-5) structures and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios between 5 and 280 and four types of commercial micro-mesoporous with different degrees of graphitization and hydrophilicity have been selected to develop the APHs materials.

In **Chapter 1** an overview of the general concepts related with this work is given, including the main objectives of this Doctoral thesis. **Chapter 2** defines the materials, APHs preparation methods and the characterization techniques employed to analyze the physico-chemical properties of the raw materials and composites. Moreover, the different experimental setups in which the photocatalytic experiments were carried out are also described in this chapter.

The main physico-chemical properties of the commercial zeolites used in this thesis are reported in **Chapter 3**. The hierarchical materials were combined with titanium oxides of different nature, analyzing the effect of the preparation method in the properties of the composites. Thus, two series of photocatalysts were obtained: the “Zxly” series prepared by incipient wet impregnation with TiO_2 nanoparticles from a TiO_2 sol and the “ZxMy” series prepared by mechanical mixing with a high surface area commercial TiO_2 -anatase. The influence of the TiO_2 content on the physicochemical and on the photocatalytic properties has been unveiled. These studies allowed identifying the optimum content of TiO_2 content as 8 wt.% for the materials prepared by incipient wet impregnation and 50 wt.% for those prepared by mechanical mixing, as the most efficient systems for the degradation of the pollutants under study. In addition, the effect of the zeolite nature and the influence of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the main properties of zeolite/ TiO_2 composites have been described. Both parameters have a strong influence on the photocatalytic performance. The results suggested that the APHs synthesized with high silica content ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$) increased reaction rate. This effect accounts to the combination of the textural properties, hydrophobicity and moderate adsorption ability of the contaminant. Decahedral anatase titania particles (Ti-DAP) were synthesized and immobilized on zeolitic materials for the first time, resulting in the series of zeolite/DAP hybrids. Incorporation of an 8 wt.% Ti-DAP with well-defined $\{1\ 0\ 1\}$ and $\{0\ 0\ 1\}$ facets on the zeolites by the freezing-drying technique, maintains the structure of the microporous material and improves photoactivity with respect to Ti-DAP, TiO_2 commercial and the photocatalysts of the series “ZxMy”. The presence of $\{0\ 0\ 1\}$ facets reduces the electron-hole recombination reactions, thus improving the photooxidation pathways. All hybrid systems prepared with high silica content ZSM-5 lead to higher photocatalytic performance regardless of the synthesis method.

The incorporation of a low amount of TiO_2 nanoparticles by incipient wet impregnation through a TiO_2 sol allows a high dispersion of the semiconductor on the zeolite promoting the effective use of the TiO_2 active sites. Finally, the synergistic effect between zeolite and TiO_2 was demonstrated. The

results suggest that both the diffusion of adsorbed species from the adsorbent to the semiconductor and vice versa, as well as the remote migration of reactive species from the semiconductor to the zeolite are responsible of the improvement of the photocatalytic properties.

The properties of visible light responsive photocatalysts based on zeolite/ WO_3 -Pt are described in **Chapter 4**. For this purpose, photocatalysts based on WO_3 and Pt as co-catalyst were synthesized by the photodeposition technique. The WO_3 -Pt phase (8 wt.%) was incorporated into the zeolites by the freezing-drying technique. The zeolite/ WO_3 -Pt hybrid systems have high photocatalytic activity in the degradation of VOCs with both UV-A and, more importantly, visible light. The results obtained are very promising, since trichloroethylene conversion values of 30 % were reached under visible light conditions, opening the operating window of these hybrids to the use of sunlight. In addition, a correlation between the result obtained in a continuous and discontinuous fixed bed reactors was established.

The study of carbon/ TiO_2 composites is detailed in **Chapter 5**. First, the most important characteristics of these carbonaceous materials were analyzed, according to their thermal stability, optical, textural and morphological properties, among others. Similarly to the study for zeolite/ TiO_2 composites, the influence of the preparation method was studied by comparing the results obtained with the "Cxly" and "CxMy" series. In this case, the incorporation of titanium oxide nanoparticles by the incipient wet impregnation method resulted in a series of inefficient photocatalysts for the degradation of VOCs. The low activity of the "Cxly" series was ascribed to the penetration of the TiO_2 nanoparticles into the carbon mesoporous structure I along with the competitive adsorption of UV-A light by the carbonaceous materials. In this case, "CM" hybrids prepared by mechanical mixing with a carbon: TiO_2 ratio 1:1 resulted in efficient photocatalysts for the degradation of both aldehydes and organochlorine compounds. Moreover, the effect of the nature of the carbonaceous materials on its micro-mesoporous structure and hydrophobicity on the photocatalytic properties was evaluated. The hydrophobicity of the carbon as well as the optimum ratio between the microporous and the external surface area are important parameters to design efficient carbon based composites. It is important to remark the ability of these materials to reduce the formation of non-desirable reaction products, as in the case of trichloroethylene photooxidation, increasing the selectivity to CO_2 .

The zeolite/ TiO_2 and carbon/ TiO_2 hybrids with the best photocatalytic performance of each series, in term of photocatalytic activity and selectivity to non-desirable reaction products, were selected for the study carried out in **Chapter 6**. In this chapter, the stability of the materials selected at reaction conditions with long reaction times and the effect of the presence of water vapor in the stream in the photocatalyst properties was analyzed. Both bifunctional systems shown high stability after continued used for near 72 h. For the zeolite base system the presence of ca. 35 % relative humidity in the stream allows a complete mineralization of trichloroethylene maintaining the conversion values near the ones obtained at dry conditions. In the case of hydrophobic carbon based composites, the presence of water vapor content in the range of 0-35 % showed a slight influence in the photocatalytic activity performance, assigned to the strong hydrophobicity of the carbon. The bifunctional systems selected in this study improved the photocatalytic properties of the sepiolite/ TiO_2 composite. Finally,

the analysis of the evolution of formaldehyde or trichloroethylene conversion with the ratio between photocatalysts amount and the total gas flow, allowed to determine the quantity of photocatalyst required to prepare monolith structures for the treatment of polluted air at demonstration scale for two different scenarios: (i) indoor air treatment with an air conditioner system and (ii) treatment of VOCs released from an industrial plant. The results obtained are very promising since they show that higher efficiencies can be achieved with lower quantity of photocatalyst than the one used in conventional technologies.

Finally, the most relevant conclusions obtained from this study are summarized in **Chapter 7**.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo presenta una visión general sobre la problemática de la contaminación atmosférica por Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs), analizando su influencia en la calidad del aire, sus efectos sobre el medioambiente y la salud humana. La creciente demanda de la sociedad sobre la calidad del aire, se ha materializado en regulaciones cada vez más estrictas y ha impulsado en las últimas décadas el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación de aire. De esta manera, se plantea la fotocatalisis heterogénea como una tecnología limpia y económicamente viable, exponiendo las mejoras más novedosas desarrolladas y describiendo los fotocatalizadores más utilizados en los últimos años. Una alternativa muy interesante a los fotocatalizadores convencionales, son los sistemas híbridos basados en un adsorbente y un fotocatalizador, ya que logran mejorar la eficiencia fotocatalítica y la mineralización respecto a los sistemas convencionales. Asimismo, los fotocatalizadores activos en la región del espectro visible suponen uno de los retos más importantes para lograr un máximo aprovechamiento de la radiación solar natural.

1.1 CALIDAD DEL AIRE

Desde la aparición de la vida sobre la tierra la composición del aire se ha modificado gradualmente buscando el equilibrio entre los gases producidos por procesos geoquímicos, y microorganismos y plantas que son capaces de transformar aquellos en moléculas orgánicas activando el proceso biogeoquímico global. El surgimiento del hombre industrial a finales del siglo XVIII y más intensamente a partir de las dos guerras mundiales en el XX, activan un uso masivo de energía que transforma el mundo conocido hasta entonces. Se producen nuevos materiales que inevitablemente ponen en circulación nuevos compuestos volátiles que alteran sustancialmente también la composición del aire. No es hasta mediados del siglo pasado cuando los problemas de salud y daños en los ecosistemas promueven la investigación en este campo. Los trabajos de Haagen-Smit y Fox (1956) demostrando la relación entre el “*Smog de Los Angeles*” y la producción de ozono como contaminante secundario a partir de la oxidación fotoquímica de óxidos de nitrógeno y VOCs activada por la luz solar son el desencadenante de la necesidad de conocer las emisiones de Compuestos Orgánicos Volátiles (VOCs) y se ponen en marcha inventarios de emisión que llegan hasta nuestros días [1-5].

En este sentido, la contaminación del aire se puede dividir en dos bloques: contaminación en aire interior y contaminación en aire exterior. La calidad de un aire interior (IAQ) viene determinada por el nivel de contaminación existente en ese ambiente concreto, principalmente debido a la presencia de gases y vapores orgánicos e inorgánicos (compuestos orgánicos volátiles, ozono, monóxido de carbono, radón, etc.), aerosoles respirables (polvo, fibras, humos, etc.) y bioaerosoles (microorganismos). Aparte de estos aspectos, la determinación de la calidad de un aire interior también tiene en cuenta las condiciones termohigrométricas, las corrientes de aire y el ruido molesto en ese espacio [6]. Por otro lado, la

calidad del aire exterior viene determinada por la presencia en la atmósfera de sustancias contaminantes, que pueden ser gases, partículas y/o aerosoles. La mayoría de las fuentes de contaminación del aire exterior están más allá del control de los individuos, y requieren medidas en la escala local, estatal e internacional, que regulen las emisiones en sectores tales como el industrial, el transporte, la gestión de residuos energéticos, la construcción y la agricultura [7].

A pesar de los grandes esfuerzos llevados a cabo para controlar la contaminación del aire, sigue siendo un importante motivo de preocupación ambiental a nivel internacional [8]. Según datos de la ONU, la contaminación en las ciudades contribuye a casi 3,4 millones de muertes prematuras en todo el mundo y es un factor decisivo en las enfermedades respiratorias, cardiovasculares y cerebrales. Se prevé que el número de afectados directa o indirectamente por el aire contaminado pueda duplicarse de aquí al 2050, debido al continuo incremento de la población urbana y al uso de fuentes energéticas no renovables como el carbón o el petróleo [9].

En Europa, la contaminación atmosférica es uno de los principales factores de riesgo para la salud, afectando de forma clara a la esperanza de vida media [10]. Además, contribuye a la aparición de enfermedades graves como afecciones cardíacas, problemas respiratorios y cáncer. Un informe publicado recientemente por la *European Environment Agency* (EEA) estima que la contaminación atmosférica sigue siendo responsable de más de 430.000 muertes prematuras al año en Europa [5].

La contaminación del aire también tiene un impacto económico considerable, al aumentar los costes médicos y reducir la productividad laboral [11]. Según los datos publicados de las 10.000 instalaciones industriales que más contaminan en Europa, la EEA ha calculado que la contaminación atmosférica costó a los europeos entre 102.000 y 169.000 millones de euros en 2009 y solo 191 instalaciones industriales resultaron ser causantes de la mitad del coste total de los daños. Asimismo, la reducción de la contaminación podría aumentar hasta 22 meses la esperanza de vida [12]. Por tanto, es necesario desarrollar directivas que prevengan y limiten las emisiones de contaminantes.

Con el fin de regular la contaminación del aire en el territorio europeo, la Unión Europea (EU) ha desarrollado políticas referentes a la contaminación del aire a lo largo de los últimos años [13]. Entre las regulaciones existentes en la EU sobre contaminación del aire, destacan:

- Directiva 96/62/CE del Consejo sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, establece los principios básicos de una estrategia común dirigida a definir y fijar objetivos de calidad del aire ambiente a fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medioambiente, evaluar la calidad del aire ambiente en los estados miembros e informar al público, entre otras cosas mediante umbrales de alerta, así como aumentar la calidad del aire cuando no sea satisfactoria [14].

- Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes (Directiva NEC) establece límites superiores de cada estado miembro para las emisiones totales en 2010 de los cuatro contaminantes responsables de la acidificación, la eutrofización y la generación de ozono como contaminante secundario (dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos volátiles y amoníaco), pero deja en gran medida a los estados miembros decidir qué medidas tomar con el fin de cumplir los objetivos [15]. Recientemente, esta normativa ha sido ampliada por la Directiva (EU) 2016/2284 del Parlamento Europeo y del Consejo de 14 de diciembre de 2016 relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos [16].

- Directiva 2008/50/CE del Parlamento y del Consejo relativa a la calidad del aire ambiente y una atmosfera más limpia en Europa, establece la necesidad de reducir los niveles de contaminación que limiten al mínimo los efectos perjudiciales para la salud humana, prestando especial atención a las poblaciones más vulnerables y al medioambiente en su conjunto, de mejorar el control y la evaluación de la calidad del aire ambiente, incluido el depósito de contaminantes, y de proporcionar información a los ciudadanos [17].

Aparte de establecer unas normas de calidad del aire aplicables a contaminantes específicos y unos techos nacionales anuales, también se han establecido normativas europeas relativas a aquellos sectores que constituyen fuentes de contaminación atmosférica:

- Directiva 2001/80/CE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión [18].

- Directiva 2010/75/EU del Parlamento Europeo y del Consejo sobre las emisiones industriales (prevención y control integrado de la contaminación) establece un marco general para el control de las principales actividades industriales para evitar, reducir y, en la medida de lo posible, eliminar la contaminación de conformidad con el principio de que «quien contamina paga» y el principio de prevención de la contaminación. Da prioridad a la intervención en la fuente misma, asegurando una gestión prudente de los recursos naturales y teniendo en cuenta, siempre que sea necesario, la situación socioeconómica y las especificidades locales del lugar donde se desarrolle la actividad industrial [19].

Asimismo, existen dos normativas específicas referentes a la limitación de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs):

- Directiva 94/63/EC del Parlamento Europeo y el Consejo sobre el control de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles resultantes del almacenamiento del petróleo y su distribución [20].

- Directiva 1999/13/EC del Parlamento Europeo y el Consejo sobre la limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debido al uso de disolventes orgánicos en ciertas actividades e instalaciones [21].

Además de estas directivas, es importante nombrar las dos iniciativas internacionales que han dado lugar a la mayor de estas regulaciones, el Convenio de Ginebra de 1979 sobre contaminación transfronteriza a larga distancia, tras el que se origino el Protocolo de Gotemburgo de 1999 relativo a la reducción de la acidificación, de la eutrofización y del ozono en la troposfera [22].

El objetivo del Protocolo de Gotemburgo es controlar y reducir un 40 % desde 1990 a 2020 las emisiones de SO₂, NO_x, NH₃ y de VOCs causadas por actividades antropogénicas y que pueden producir efectos nocivos sobre la salud, los ecosistemas naturales, los materiales y los cultivos debido a la acidificación, la eutrofización o la formación de ozono troposférico como consecuencia de la transmisión atmosférica transfronteriza a larga distancia, y procurar que los depósitos de origen atmosférico y las concentraciones en la atmósfera no sobrepasen los valores establecidos para cada parte. Concretamente en el anexo VI del Protocolo de Gotemburgo se imponen valores límite de emisión para VOCs, reflejando así la importancia del control de estos contaminantes.

En la Figura 1. 1, se muestran los países que han firmado el Protocolo de Gotemburgo en Europa y la evolución de las emisiones de VOCs distintos al metano que se firmaron. Los puntos azules corresponden con los objetivos propuestos para 2010, los puntos verdes son los objetivos para 2020 y las barras indican el cambio de las emisiones desde 1990 a 2011.

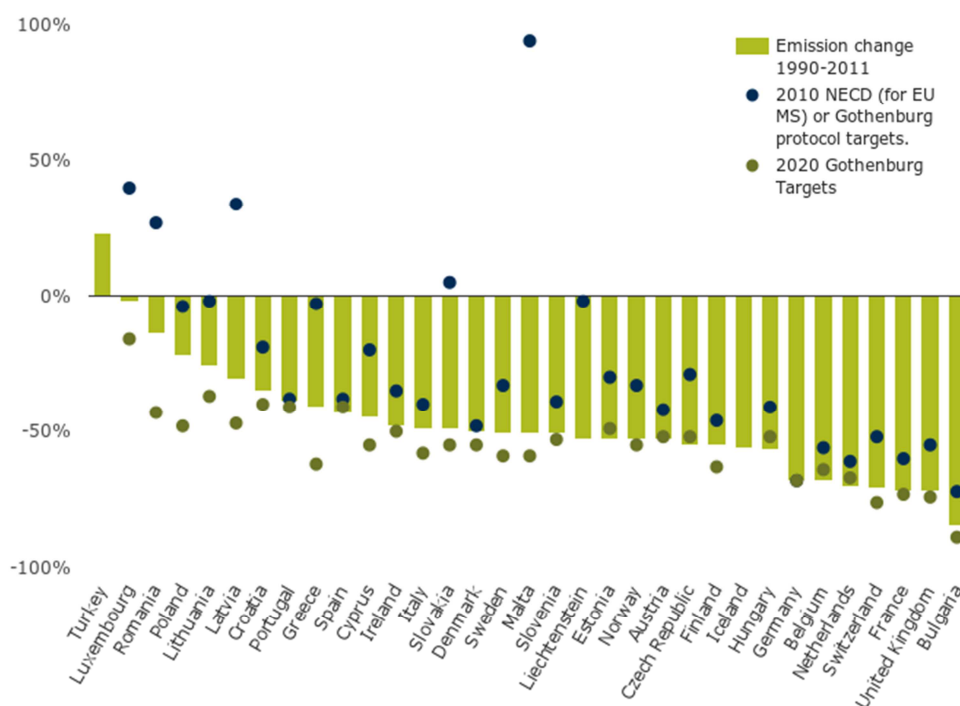


Figura 1. 1. Objetivos del protocolo de Gotemburgo para el año 2010 [23].

Como se puede observar en la gráfica, la mayoría de los países han alcanzado los objetivos propuestos para 2010. Sin embargo, un gran número de países aun no han logrado los objetivos marcados para el 2020. Estos datos demuestran la preocupación existente sobre los compuestos orgánicos volátiles y la necesidad de implantar tecnologías que consigan disminuir y controlar sus emisiones de forma eficiente y con bajo consumo energético.

1.2 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (VOCs)

Los compuestos orgánicos volátiles (COV), más conocidos por su acrónimo inglés VOCs (*Volatile Organic Compounds*), han sido definidos de diversas maneras. Las definiciones propuestas hasta ahora se basan tanto en descripciones estrictamente químicas como en criterios de actividad fotoquímica, aunque no existe una definición internacionalmente aceptada [24].

La definición más aceptada es la establecida por la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991, que textualmente los define como "compuestos orgánicos volátiles, distintos del metano, de naturaleza antropogénica capaces de producir oxidantes fotoquímicos en presencia de luz solar por reacción con óxidos de nitrógeno". Esta reacción química implica una eliminación del contaminante primario por transformación del mismo en compuestos a veces de mayor carácter tóxico (contaminantes secundarios) [25]. Otra de las definiciones más completa es la propuesta por la Comisión Europea en la Directiva 1999/13/CE sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades: "un VOC es todo compuesto orgánico que tenga a 20 °C una presión de vapor de al menos 0,01 kPa, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso". En general los VOCs, son compuestos con puntos de ebullición que oscilan entre 50 °C y 260 °C. Los heteroátomos más habituales que forman parte de los VOCs suelen ser oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Están presentes en la troposfera, en concentraciones que varían desde unas pocas partes por billón en volumen (ppb) a fracciones de partes por trillón (ppt) y presentan cuatro propiedades características: son compuestos volátiles, liposolubles, tóxicos e inflamables [26].

Las fuentes que dan lugar a los VOCs pueden ser de origen natural o antropogénico. La degradación de la materia orgánica o los procesos geológicos son algunas de las principales fuentes de emisiones naturales [27]. Los VOCs de origen antropogénico se producen principalmente por la quema de combustibles, por el uso de disolventes, pinturas, adhesivos, plásticos aromatizantes y otros productos empleados en procesos industriales o en el transporte. Dentro de ambientes de interior se pueden encontrar numerosas fuentes, como por ejemplo en los productos de limpieza, productos de higiene personal, cosméticos, pinturas y plásticos [28].

La necesidad del control de las emisiones de VOCs se fundamenta principalmente en las siguientes razones: la propia toxicidad de los compuestos, su importancia como precursores

de otros compuestos en áreas urbanas, especialmente hidrocarburos y sus productos de oxidación, el papel clave que alguno de estos compuestos desempeña en la formación de oxidantes fotoquímicos y los efectos directos sobre la salud humana y sobre el medioambiente [29]. Los efectos sobre el ser humano se originan fundamentalmente por inhalación, y pueden producir dolor de cabeza, mareos, dificultad para respirar o fatiga, llegando a provocar efectos psicológicos adversos. Asimismo, algunos de ellos pueden aumentar el riesgo de padecer cáncer [30]. Los efectos sobre los ecosistemas naturales se originan en la interferencia que los VOCs producen en las actividades fotosintéticas, el crecimiento y el metabolismo general de las plantas [31]. Los VOCs contribuyen al denominado “*Smog fotoquímico*”, una mezcla compleja de productos (ozono troposférico, peroxiacilo, radicales hidroxilo, etc.), originados por su reacción con los óxidos de nitrógeno (NO_x) en presencia de radiación solar. El *smog fotoquímico* se manifiesta como una neblina de color parduzco y con propiedades altamente oxidantes. Los productos intermedios y finales del smog pueden afectar a la salud humana, agravando enfermedades respiratorias y causando daños a animales, plantas y materiales. Además, el ozono troposférico formado a nivel troposférico actúa también como gas de efecto invernadero [32, 33].

El término VOCs agrupa a una gran cantidad de tipos de compuestos químicos, entre los que se incluyen los hidrocarburos alifáticos y aromáticos (organoclorados o no), y otros compuestos como aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes. Entre estos, son especialmente relevantes los aldehídos y los compuestos organoclorados, ya que han sido clasificados como compuestos peligrosos de clase A responsables de daños importantes en la salud y el medioambiente.

1.2.1 Aldehídos

Los aldehídos son compuestos orgánicos caracterizados por poseer el grupo funcional -CHO (formilo) [34]. A temperatura de 25 °C, los aldehídos con uno o dos carbonos son gaseosos, de tres a once carbonos son líquidos y los de más de once carbonos son sólidos. Los aldehídos más simples son bastante solubles en agua y en algunos disolventes apolares y presentan olores penetrantes, generalmente desagradables. Con el aumento de la masa molecular, esos olores van volviéndose menos fuertes hasta hacerse agradables. Se utilizan principalmente para la fabricación de resinas, plásticos, solventes, pinturas, perfumes y esencias [35].

Probablemente desde el punto de vista industrial, el más importante de los aldehídos sea el formaldehído (HCHO). El formaldehído es un compuesto orgánico formado por un átomo de oxígeno unido a uno de carbono por doble enlace y este a dos de hidrógeno [36]. Es altamente volátil, muy inflamable y se obtiene por oxidación catalítica del alcohol metílico. En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas incoloro, de un olor penetrante, muy soluble en agua y en ésteres. Es habitual encontrarlo en disoluciones acuosas al ~40 % que se

conocen con el nombre de formol o formalina [37]. Este compuesto es una de las principales causas de contaminación de aire interior, contribuyendo al síndrome del edificio enfermo. Su origen suele ser principalmente los materiales empleados en la construcción y en los elementos decorativos. En la Tabla 1. 1 aparecen sus principales características fisicoquímicas.

Tabla 1. 1. Propiedades físico-químicas del formaldehído.

PROPIEDAD	VALOR
Peso molecular (g mol^{-1})	30,0
Punto de ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	-19,5
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	-92
Presión de vapor (mmHg) a 25 $^{\circ}\text{C}$	3.883
Límite de inflamabilidad (% volumen)	5,5-44
Temperatura de autoignición ($^{\circ}\text{C}$)	470
Solubilidad (%) a 20 $^{\circ}\text{C}$	Agua (soluble): 55
Límites de explosividad (% en volumen de aire)	7-73
Punto de inflamación	Gas inflamable

El formaldehído es una sustancia muy reactiva, pudiendo reaccionar consigo mismo a través de un proceso de autopolimerización para generar paraformaldehído. La polimerización tiene lugar a temperaturas que normalmente se encuentran por debajo de 100 $^{\circ}\text{C}$ y ocurre tanto en forma gaseosa como en soluciones [38]. Esta característica dificulta el análisis de formaldehído, ya que hay que trabajar con temperaturas controladas para evitar su polimerización. Además, se descompone por encima de los 150 $^{\circ}\text{C}$.

El formaldehído se ha utilizado en la fabricación y composición de productos industriales durante casi 150 años. Se trata de una materia prima presente hasta en 85 sectores y se utiliza para la producción de cientos de productos de uso cotidiano. La producción mundial de formaldehído es de alrededor de 21 millones de toneladas y alrededor de la mitad se utiliza para hacer las resinas de formaldehído. Los principales usos del formaldehído se pueden dividir en: fabricación de resinas, como materia prima para otros productos y uso directo como desinfectante o conservante [39, 40].

Se trata de un compuesto tóxico con propiedades cancerígenas. Niveles bajos producen irritación de los tejidos, a partir de 20 ppm constituye un peligro inmediato para la salud y a partir de 30 ppm puede resultar letal [41].

1.2.2 Compuestos organoclorados

Los Compuestos Organoclorados (OCs) forman parte de los Compuestos Orgánicos Persistentes (POPs) por su presencia en todo el planeta, su bioestabilidad y su lenta

biodegradación, su acumulación en los tejidos grasos y su larga vida media. Como su nombre indica, los OCs son compuestos orgánicos en donde algunos o la totalidad de sus átomos de hidrógeno se substituyen por cloro. La producción y el uso intensivo de estos compuestos se iniciaron en los años 1930 en procesos industriales, como la producción de aislantes, y productos agrícolas (como pesticidas). Muchos de estos compuestos están actualmente prohibidos, pero siguen estando presentes debido a su lenta biodegradación. El aire y el consumo de agua son las principales vías de exposición ambiental. Se almacenan en los órganos ricos en grasa, como el hígado o el cerebro y también se encuentran en el suero o en la leche materna. Estos compuestos pasan la barrera placentaria, y los lactantes los incorporan unas 20 veces más que los adultos [33].

Entre los compuestos organoclorados, se encuentra el tricloroetileno (C_2HCl_3), que es un líquido volátil incoloro. El tricloroetileno está formado por dos átomos de carbono unidos entre sí por un doble enlace, un átomo de hidrógeno y tres átomos de cloro [42]. El tricloroetileno líquido se evapora rápidamente al aire, no es inflamable y tiene un olor dulce. Se caracteriza por presentar una baja solubilidad en agua, aunque posee una elevada volatilidad. Sus principales propiedades aparecen en la Tabla 1. 2.

Tabla 1. 2. *Propiedades físico-químicas del tricloroetileno.*

PROPIEDAD	VALOR
Peso molecular ($g\ mol^{-1}$)	131,4
Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	87
Punto de fusión ($^{\circ}C$)	-73
Presión de vapor (mmHg) a 20 $^{\circ}C$	57,8
Límite de inflamabilidad (% volumen)	8-10,5
Temperatura de autoignición ($^{\circ}C$)	410
Solubilidad (%) a 20 $^{\circ}C$	Agua 0,1
Límites de explosividad (% en volumen de aire)	7-73
Punto de inflamación	Gas no inflamable

El tricloroetileno se utiliza principalmente como disolvente industrial para eliminar grasas en piezas metálicas. Además hay muchos productos de uso cotidiano que contienen tricloroetileno como adhesivos, barnices, líquidos decapantes de pintura, correctores de escritura a máquina y quitamanchas. Respirar pequeñas cantidades de esta sustancia puede producir dolores de cabeza, irritación de los pulmones, mareos, falta de coordinación entre otros síntomas, sin embargo la exposición a dosis más elevadas puede provocar alteraciones en la funcionalidad del corazón, pérdida del conocimiento e incluso la muerte. Si además, esta exposición se produce durante largos periodos de tiempo, puede verse afectado el sistema nervioso, los riñones y el hígado [43].

1.3 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los métodos tradicionalmente utilizados para la eliminación de VOCs en el aire incluyen la adsorción, absorción, incineración, oxidación catalítica, condensación, biofiltración y membranas selectivas. Estos métodos presentan una serie de inconvenientes: en el caso de la adsorción es necesario regenerar del adsorbente una vez saturado; en la incineración, los contaminantes se oxidan a CO_2 y H_2O a altas temperaturas y requieren una corriente de combustible adicional pudiéndose formar nuevos VOCs incluso más peligrosos que los originales; en los procesos catalíticos la temperatura se reduce en comparación con el proceso de incineración, pero normalmente se requiere una temperatura por encima de $150\text{ }^\circ\text{C}$.

El uso de tecnologías avanzadas de oxidación como la fotocatálisis heterogénea, es una alternativa interesante para el tratamiento de gases con una alta dispersión de contaminante. Las tecnologías avanzadas de oxidación (AOTs), también conocidas como procesos avanzados de oxidación (AOPs), se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, que involucran la generación y uso de especies transitorias con elevado poder oxidante, fundamentalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet) con una alta eficacia en la oxidación de materia orgánica [44, 45]. Estas especies poseen propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . En la Tabla 1. 3 se muestran los potenciales de oxidación de distintas especies, siendo el radical hidroxilo el más oxidante después del flúor [46].

Tabla 1. 3. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes [47]

ESPECIE	POTENCIAL DE OXIDACIÓN (V, 25 $^\circ\text{C}$)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Las tecnologías avanzadas de oxidación se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, donde los radicales OH^\bullet se generan a través de la transformación de especies

químicas o mediante la utilización de otras fuentes de energía [48]. Esta clasificación se recoge en la Tabla 1. 4.

Tabla 1. 4. Tecnologías avanzadas de oxidación [46].

PROCESOS FOTOQUÍMICOS	PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS
Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío	Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
UV/ H_2O_2	Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)
UV/ O_3	Reactivo de Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2)
Foto-Fenton	Oxidación electroquímica
Ferrioxalato y otros complejos de Fe(III)	Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones
UV/Peryodato	Plasma no térmico
Fotocatálisis heterogénea	Descarga electrohidráulica-Ultrasonido
	Oxidación en agua sub/y supercrítica

Las principales ventajas de estas tecnologías es que permiten la transformación química del contaminante llegando generalmente a su mineralización. Además, permiten el tratamiento de una baja concentración de contaminantes, tienen una alta versatilidad, pueden ser combinadas con otras tecnologías y en general, consumen menos energía que otras tecnologías convencionales [46]. Estas tecnologías son especialmente atractivas cuando se utiliza radiación solar natural, una fuente de energía renovable que reduce significativamente el coste del proceso. A pesar de estas ventajas y el potencial que muestran estas tecnologías, las aplicaciones comerciales en procesos de descontaminación son escasas y requieren alcanzar una mayor eficiencia, reduciendo los costes de operación para que puedan llegar a ser competitivas.

1.3.1 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada fotoquímico, que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido, que normalmente es un semiconductor de banda ancha. Cuando la absorción es directa, los fotones son absorbidos por el semiconductor y cuando es indirecta, la excitación inicial se produce en moléculas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador, que a su vez son capaces de inyectar electrones al semiconductor [46]. El proceso de fotocatalisis heterogénea tiene lugar cuando un semiconductor absorbe energía radiante en forma de fotones igual o superior

a su ancho de banda (*band gap*). En la Figura 1. 2 se han representado de forma esquemática los procesos que tienen lugar cuando una partícula de semiconductor es excitada con luz de una longitud de onda superior al *band gap* (E_g).

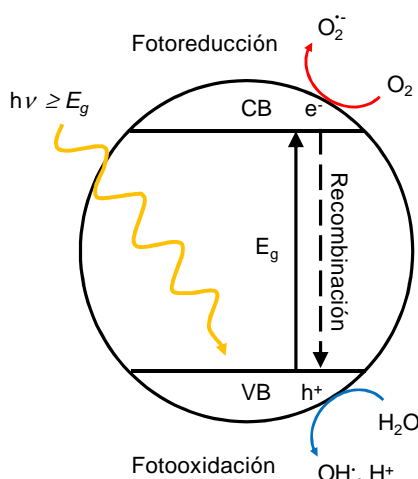


Figura 1. 2. Esquema del proceso fotocatalítico que tienen lugar cuando una partícula de semiconductor es excitada [49].

Como se puede apreciar en el esquema, un electrón de la banda de valencia (VB) del semiconductor es excitado a la banda de conducción (CB), creando un hueco en la banda de valencia (VB). De este modo se forman pares electrón-hueco (e^-/h^+), que pueden migrar a la superficie del catalizador y reaccionar con las especies adsorbidas. Los huecos generados en la banda de valencia del sólido, reaccionan con especies dadoras de electrones, como moléculas de agua o iones hidroxilos unidos a la superficie del catalizador, generando los radicales hidroxilos (OH^\bullet), principales responsables de la degradación de la materia orgánica. A su vez, los electrones que llegan a la banda de conducción, pueden reaccionar con una especie aceptora de e^- como el O_2 , dando lugar a radicales $O_2^{\bullet-}$, que participan adicionalmente en la oxidación de la materia orgánica. La vida media de un par electrón-hueco es de nanosegundos, por lo que en este tiempo deben ser capaces de migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas. En el caso de que los pares electrón-hueco no logren separarse o reaccionar con las especies de la superficie se recombinan, disipándose la energía [50].

El gran desarrollo de la fotocatalisis heterogénea se produjo tras la publicación del trabajo de Honda y Fujishima en 1972, donde se demostró el potencial del óxido de titanio para producir la disociación del agua en una célula solar foto-electroquímica, atrayendo el interés de la comunidad científica [51-53]. Desde entonces, el número de publicaciones relativas a la fotocatalisis heterogénea no ha parado de aumentar para el tratamiento de contaminantes tanto en aire como en agua, la eliminación de microorganismos, la síntesis de compuestos orgánicos,

la producción de H_2 , la fotoreducción de CO_2 , la eliminación de olores o el desarrollo de materiales autolimpiantes, entre otras (Figura 1. 3)[54, 55].

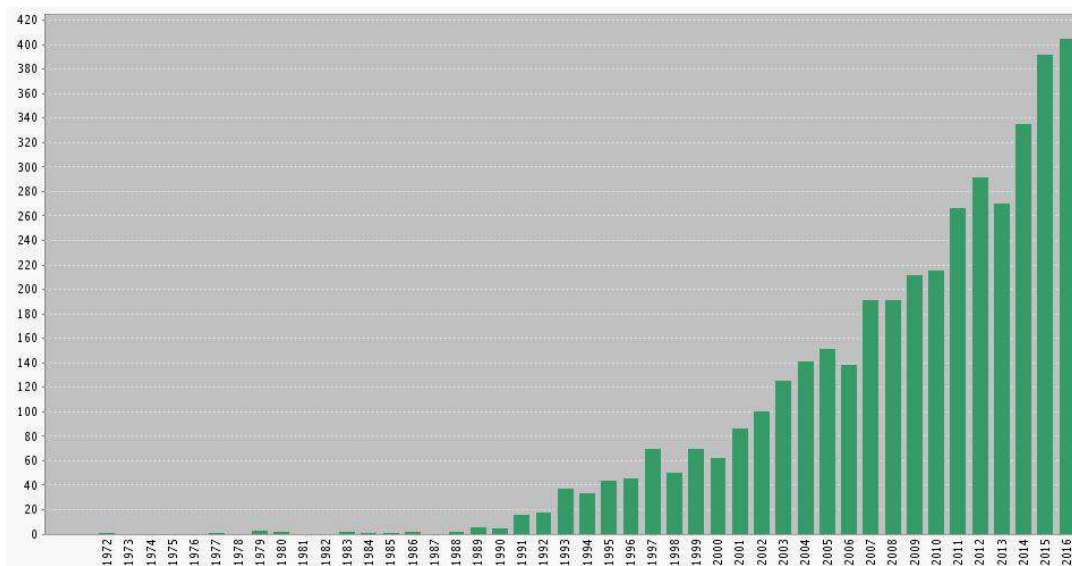


Figura 1. 3. Evolución del número de publicaciones sobre fotocatalisis heterogénea.

Fuente: ISI Web of Knowledge; Campo: "Heterogeneous photocatalysis" [56].

Así, la fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de aplicaciones en el campo de la energía y el medioambiente, aunque la descontaminación y desinfección de agua y aire, son con diferencia las aplicaciones más ampliamente estudiadas [57]. La oxidación fotocatalítica heterogénea puede producir la descomposición completa de compuestos orgánicos en compuestos inocuos como dióxido de carbono y agua. Por tanto, aparece como una tecnología prometedora para degradación de compuestos orgánicos volátiles [58].

Las principales ventajas e inconvenientes que presenta la fotocatalisis heterogénea, se resumen en la Tabla 1. 5.

Una de las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea, es la posibilidad de utilizar una como fuente de excitación una energía como es la radiación solar natural. Por este motivo, es importante conocer las características de la radiación solar que pueden influir en el proceso fotocatalítico. Por un lado, hay que tener en cuenta que la intensidad de la radiación solar no es constante y que experimenta variaciones debidas a factores meteorológicos, de localización geográfica y temporales. Además, aunque el sol es una fuente abundante de fotones, de toda la radiación incidente en la tierra, sólo un 5 % corresponde a la región UV-A donde son activos la mayoría de los fotocatalizadores. Así, el desarrollo de fotocatalizadores activos en el visible es una alternativa muy interesante, ya que la región de luz visible representa cerca del 45 % del espectro solar [59].

Tabla 1. 5. Ventajas e inconvenientes de la fotocatalisis heterogénea.

VENTAJAS	INCONVENIENTES
Opera a temperatura ambiente y presión atmosférica.	Baja cinética y rendimiento fotónico.
Puede degradar una mezcla compleja de contaminantes.	Posibilidad de formación de productos de oxidación parcial.
La fuente de excitación puede ser radiación solar o lámparas de baja potencia.	Fenómenos de desactivación del fotocatalizador.
El consumo energético es bajo o inexistente.	Variaciones de la radiación solar (día, noche y estacionales).
Se puede combinar con otros tratamientos.	Desarrollo de fotocatalizadores eficientes y duraderos, especialmente en el rango de luz visible.
Los compuestos orgánicos son destruidos en el mismo lugar en el que se producen.	Dificultad para inmovilizar de forma permanente el fotocatalizador sin que se desprendan nanopartículas.
Es una técnica versátil.	

Asimismo, en la región del espectro UV se pueden distinguir tres tipos de radiación en función de su longitud de onda: UV-A (320-400 nm), UV-B (280-320 nm) y UV-C (100-280 nm). El UV-C es la longitud de onda más corta, es la radiación de mayor energía y el tipo más dañino y peligroso de radiación UV. Sin embargo, la radiación UV-C procedente del sol es completamente filtrada por la atmosfera y no llega a la superficie de la tierra. Los rayos UV-B son de longitud de onda media, causan daños en la piel y la mayoría son filtrados por la atmosfera terrestre. Finalmente, la radiación UV-A es la que presenta una longitud de onda relativamente más larga representando aproximadamente el 95 % de la radiación UV que llega a la superficie de la tierra, es la que menos energía tiene y por tanto la menos dañina [60]. De esta manera, la fotocatalisis solar utiliza la radiación correspondiente a esta región del espectro. La Figura 1. 4 muestra el espectro de la radiación solar.

Por otro lado, la energía solar incidente en la superficie de la tierra se manifiesta de tres maneras diferentes: radiación directa, difusa y reflejada. La radiación solar directa es la que proviene directamente del sol y no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica; la radiación difusa es aquella recibida de la atmósfera y que llega a la superficie con una dirección distinta a la de la directa debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera; y finalmente la radiación reflejada, o albedo, es la radiación que llega a una superficie determinada tras ser reflejada por la superficie terrestre. En este sentido, las dos componentes que mayor importancia tienen en los procesos fotocatalíticos son la radiación directa y difusa [61]. Tanto la radiación directa como la radiación difusa dependen

de las condiciones meteorológicas, especialmente de la presencia de nubes [62]. Por este motivo el diseño de reactores que permitan obtener el máximo aprovechamiento de la radiación que llega a la superficie terrestre, es otra de las cuestiones de más actualidad en el ámbito de la fotocatalisis solar. En este sentido, los captadores parabólicos compuestos (CPC) son una alternativa interesante para la aplicación solar de esta tecnología en procesos de depuración de aire [63].

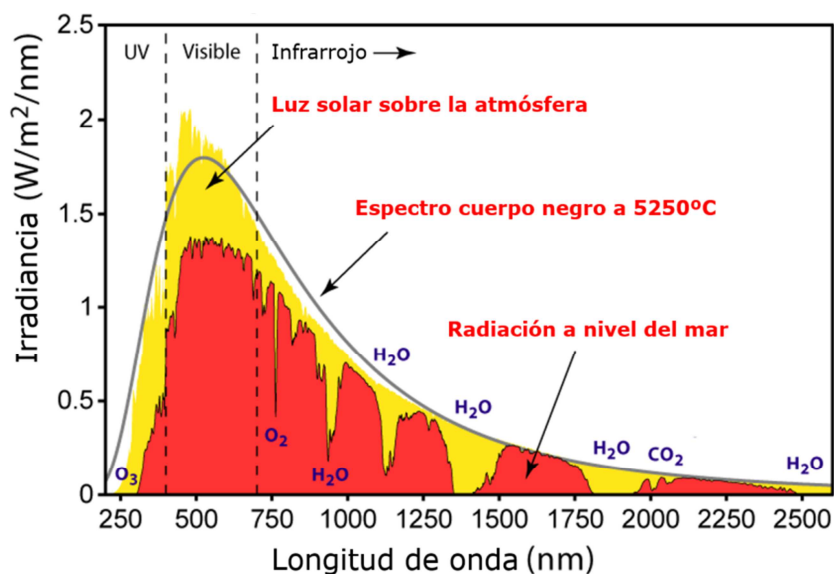


Figura 1. 4. Espectro de radiación solar por encima de la atmósfera y a nivel del mar [64].

1.3.2 Fotocatalizadores

Como se ha mencionado anteriormente, la fotocatalisis requiere el uso de un semiconductor, para generar pares e^-/h^+ con un tiempo de vida lo suficientemente elevado para participar en reacciones redox superficiales que desencadenan la degradación de los contaminantes. Esta propiedad es el resultado de su estructura electrónica de bandas, originada por el solapamiento de los orbitales atómicos que se extiende por toda la red tridimensional.

Los materiales semiconductores se caracterizan por su estructura electrónica, que se puede describir con la teoría de bandas de los materiales. La teoría de bandas establece que todos los materiales tienen unos niveles electrónicos posibles, definidos como bandas. Los materiales se clasifican según la separación energética que existe entre dichas bandas. La banda de mayor energía con ocupación electrónica se denomina banda de valencia y la de menor energía sin ocupación electrónica se conoce como banda de conducción. Entre estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía que se denomina *band gap*. El valor del *band gap* determina las

características electrónicas del material. En el estado fundamental y a temperatura de $-273,15^{\circ}\text{C}$ el potencial químico de los electrones de valencia se designa como *Energía de Fermi*, nivel que constituye el umbral energético por encima del cual no existe ocupación electrónica. En el caso de los materiales conductores, el nivel de *Fermi* se sitúa dentro de la banda de conducción, mientras que para semiconductores y aislantes está localizado en el *band gap*. La diferencia entre un aislante y un semiconductor está determinada por el ancho de *band gap*, siendo lo suficiente pequeña en el caso del semiconductor como para que se produzca la excitación de la banda de valencia a la de conducción.

La Figura 1. 5 muestra un esquema del potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, expresado en voltios respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Además, se incluyen los potenciales redox de las cuplas H_2/H^+ y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ respecto al potencial del electrodo normal de hidrogeno.

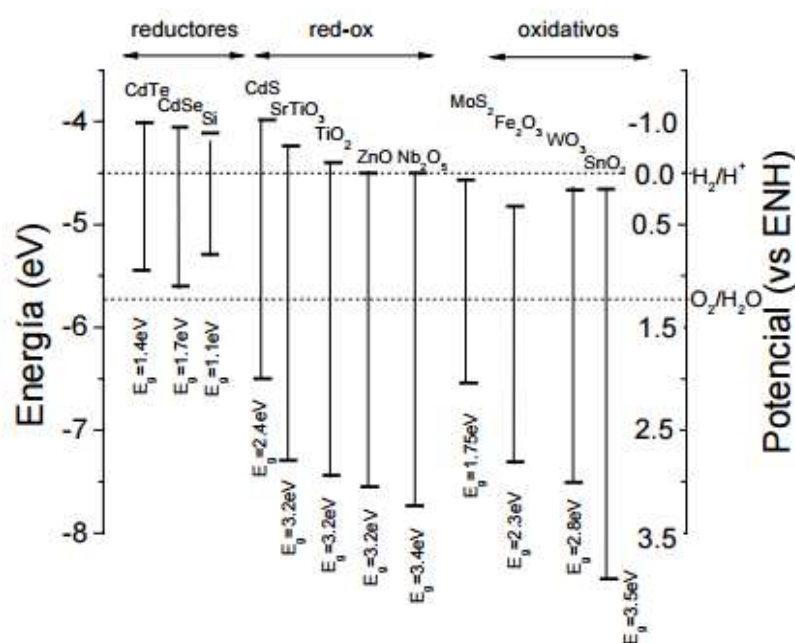


Figura 1. 5. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción (línea superior) y de valencia (línea inferior) de algunos semiconductores respecto al electrodo normal de hidrógeno como referencia [65, 66].

Por tanto, la fotocatalisis requiere de semiconductores cuyo ancho de banda de energía prohibida esté comprendido dentro del intervalo energético del espectro solar. Para que estos materiales sean efectivos fotocatalíticamente, el potencial de reducción de los huecos de la banda de valencia debe ser superior al del ión hidroxilo (OH^{\bullet} $E \sim 0$ eV) permitiendo así la formación del radical hidroxilo y al de las moléculas orgánicas a degradar, eliminación por oxidación directa con los huecos. Del mismo modo, el potencial de reducción de los electrones de la banda de conducción ha de ser adecuado para reducir el oxígeno u otras especies

aceptoras, evitando la recombinación de los pares de carga e incluso generando otros agentes oxidantes activos ($O_2^{\cdot-}$ $E = 1,3$ eV) [67].

Asimismo, la elección del semiconductor más adecuado debe tener en cuenta otros aspectos como la estabilidad química, estabilidad frente a la fotocorrosión, inocuidad, disponibilidad y el coste en el mercado [68]. Hasta el momento se han desarrollado más de 190 semiconductores diferentes, siendo el TiO_2 el fotocatalizador más ampliamente utilizado [69].

1.3.2.1 Óxido de titanio (TiO_2)

El TiO_2 es el fotocatalizador por excelencia, ya que se trata de un material inerte tanto química como biológicamente, estable bajo la radiación UV, no tóxico, de bajo coste, fácil de producir y con una alta eficiencia fotocatalítica en un gran número de procesos fotocatalíticos [70]. Este semiconductor se puede encontrar en tres formas cristalinas diferentes, anatasa, rutilo y brookita. La fases cristalinas anatasa y rutilo ha demostrado ser las formas más fotoactivas [71]. La transformación de las fases cristalinas metaestables anatasa y brookita a rutilo puede inducirse por calentamiento, siendo la temperatura de conversión variable en función de las condiciones de preparación de cada uno de los materiales.

La estructura del TiO_2 parte de la coordinación octaédrica del Ti^{4+} que se encuentra rodeado de seis átomos de O^{2-} , estando éstos a su vez unidos a tres átomos de titanio con una configuración trigonal. Dependiendo de cómo se establezcan las uniones entre los octaedros unitarios, aparecen las tres estructuras cristalinas mencionadas anteriormente.

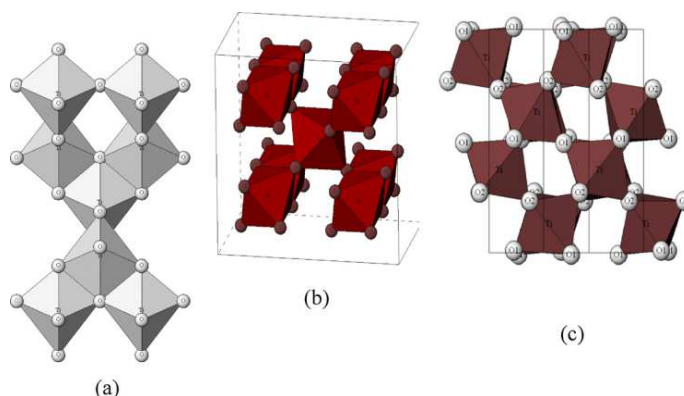


Figura 1. 6. Configuración de las estructuras cristalinas de TiO_2 : (a) Anatasa, (b) Rutilo y (c) Brookita [59].

La estructura cristalina anatasa, se trata de una estructura tetragonal ($a = b = 0,3782$ nm y $c = 0,9502$ nm) con grupo espacial $I4_1/amd$, la estructura cristalina rutilo es tetragonal ($a = b = 0,4593$ nm, $c = 0,2959$ nm) con grupo espacial $P4_2/mnm$ y la estructura brookita es ortorrómbica ($a = 0,4558$ nm, $b = 0,9182$ nm, $c = 0,5143$ nm) con grupo espacial $Pbca$. Así, en

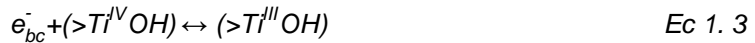
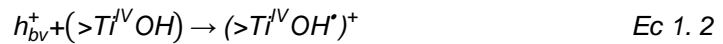
la anatasa los octaedros TiO_6 comparten cuatro aristas, en el rutilo los octaedros comparten dos y en la brookita tres aristas [72]. Las fases cristalinas anatasa y rutilo presentan un valor de band gap de 3,0 eV y 3,2 eV respectivamente. Ambos absorben a longitudes de onda de la región del ultravioleta y son sensibles a múltiples factores como el tamaño del cristal, presencia de defectos o impurezas en el material, o el método de síntesis. La superficie del TiO_2 es polar e hidrófila y cuando entra en contacto con el agua ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del TiO_2 , que genera grupos hidroxilo con diferentes grados de reactividad en función de su localización. Asimismo, el TiO_2 tiene una notable capacidad de adsorción de numerosos compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica [73].

El mecanismo de oxidación fotocatalítica de un VOC sobre la superficie del TiO_2 , se puede esquematizar de la siguiente manera:

1- Generación de los portadores de carga:



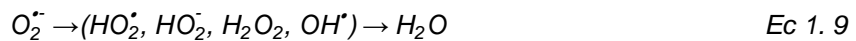
2- Captura de los portadores de carga:



3- Procesos de recombinación:



4- Procesos de transferencia de carga en la interfase:



Los huecos generados en la reacción fotocatalítica pueden reaccionar con los grupos hidroxilo superficiales ($>TiOH$), dando lugar a radicales hidroxilo adsorbidos ($TiOH^{\bullet +}$) que a su vez pueden oxidar el compuesto orgánico y mineralizarlo. Por otro lado, los electrones fotogenerados que alcanzan la superficie del semiconductor pueden reaccionar con el O_2 adsorbido generando radicales superóxido ($O_2^{\bullet -}$), que pueden ser posteriormente reducidos a distintos compuestos y finalmente a agua. Los radicales $O_2^{\bullet -}$ son especies muy reactivas,

capaces también de atacar moléculas del compuesto orgánico. Los intermedios de reacción pueden ser una fuente adicional de OH^\bullet [74].

A pesar de ser el fotocatalizador más investigado y empleado en fotocátalisis, el desarrollo de nuevas mejoras que permitan aumentar su rendimiento fotocatalítico es una de las principales líneas de investigación en este campo. Así, algunas de las estrategias planteadas para la modificación química y estructural del óxido de titanio persiguen la modificación del *band gap* del óxido de titanio para aumentar su actividad fotocatalítica a la región del espectro visible, la disminución de la recombinación del par electrón-hueco que es el proceso que causa la mayor pérdida de eficiencia fotocatalítica o la mejora de sus propiedades físico-químicas [75].

La síntesis TiO_2 nanoestructurado, que disminuye el tamaño de partícula del TiO_2 al rango de nanómetros, supone una mejora en la propiedades fotocatalíticas del semiconductor, ya que el número de centros activos expuestos en la superficie será mayor, además de aumentar la superficie específica. En este sentido se han desarrollado distintos métodos de preparación y síntesis [76]. Asimismo, se han sintetizado nanoestructuras de TiO_2 con diferentes formas (nanotubos, nanorombos, nanohojas, etc.) que permiten obtener una morfología a medida, porosidad controlada, transferencia de carga vectorial y una disminución de los procesos de recombinación [77]. El dopaje del TiO_2 mediante la incorporación de metales nobles en bajas concentraciones en la superficie del semiconductor que no modifiquen la estructura del TiO_2 , es otra de las estrategias utilizadas para mejorar las propiedades del semiconductor. Normalmente con el dopaje se pretende aumentar la absorción al espectro visible o favorecer la separación del par electrón-hueco [78]. El dopado del semiconductor con metales de transición es otra de las vías ampliamente estudiada. En esta línea se observa que el dopaje de TiO_2 con diferentes cationes metálicos mejora la fotoactividad en el visible. Otra posibilidad para mejorar las propiedades del TiO_2 es el acoplamiento a otro semiconductor que separe físicamente los portadores de carga y disminuya la recombinación o con fotosensibilizadores como por ejemplo colorantes, que amplíen su actividad al espectro visible [79]. Por último, la síntesis de TiO_2 con alto grado de cristalinidad puede afectar a las propiedades superficiales, a la adsorción o a la dinámica de las cargas foto-generadas y por tanto es una variable importante para mejorar la eficiencia fotocatalítica [57].

El proceso de recombinación se produce en los límites de grano y defectos cristalinos. De esta manera, la síntesis de partículas cristalinas de TiO_2 con una baja densidad de defectos es una estrategia prometedora para mejorar el rendimiento fotocatalítico [80]. En este sentido, las partículas decaédricas de TiO_2 -anatasa (DAPs) exhiben una alta cristalinidad con una fracción elevada de familia de planos $\{1\ 0\ 1\}$ y $\{0\ 0\ 1\}$. Las facetas del TiO_2 $\{0\ 0\ 1\}$ son más reactivas frente a la adsorción disociativa de moléculas reactivas que las facetas $\{1\ 0\ 1\}$ y como resultado, las DAPs muestran un gran potencial como fotocatalizadores para la degradación de los contaminantes orgánicos [81]. Ohno et al. sugirieron que en las partículas de TiO_2 anatasa el plano $(0\ 0\ 1)$ proporciona el sitio de oxidación efectivo, mientras que el plano $(1\ 0\ 1)$ funciona

como el sitio de reducción [82]. Más tarde, Murakami et al. fotodepositaron Pt y PbO_2 en TiO_2 anatasa para determinar los sitios en los que se procede predominantemente la reducción u oxidación. Los resultados que obtuvieron confirmaron los obtenidos en los estudios previos de Ohno, mostrando que la oxidación y la reducción predominantemente tienen lugar sobre los planos (0 0 1) y (1 0 1) de las partículas decaédricas TiO_2 anatasa, respectivamente [83]. Esto indica que las caras cristalinas facilitan la separación electrón/hueco, dando como resultado una mejora de la actividad fotocatalítica. Por tanto para aumentar la actividad fotocatalítica en las partículas de TiO_2 , la separación de carga entre los electrones fotoexcitados y los huecos debe mejorarse mediante la optimización de las superficies cristalinas expuestas [84].

La clave para controlar el porcentaje de las facetas cristalográficas de los cristales de TiO_2 anatasa es cambiar la estabilidad relativa de cada faceta durante el crecimiento del cristal, que está intrínsecamente determinado por las energías superficiales de las facetas. Según la teoría de la construcción de Wulff, la minimización de la energía superficial es el factor principal que determina la forma de los cristales facetados. La energía superficial total disminuye hasta el punto mínimo en unas condiciones de crecimiento dadas [85]. Los métodos de síntesis de partículas decaédricas de TiO_2 -anatasa (Ti-DAP) más utilizados son: la vía hidrotermal/solvotérmica, la hidrólisis de precursores de TiO_2 en etilenglicol o por la reacción en fase de gas con rápido calentamiento y enfriamiento. Es importante destacar que todas las rutas de síntesis de Ti-DAP hidrotérmicas/solvotérmicas, utilizan compuestos que contienen F como agente controlador de forma, que es bastante tóxico y corrosivo [86]. Por lo tanto, es necesario utilizar una ruta de síntesis que evite el uso de estos agentes. En el caso de la síntesis utilizando tensioactivos orgánicos como etilenglicol, estos se quedan adsorbidos sobre las superficies pudiendo cambiar notablemente la energía superficial de las facetas y las propiedades interfaciales [83]. Teniendo en cuenta las desventajas que presentan estos métodos, la reacción en fase de gas con rápido calentamiento y enfriamiento parece ser la ruta de síntesis más prometedora [81].

Amano et al. prepararon partículas decaédricas con un rendimiento relativamente alto a través de un proceso de reacción en fase gaseosa con calentamiento rápido a partir de cloruro de titanio. Un calentamiento uniforme y rápido a una alta temperatura permitió una nucleación homogénea y un posterior crecimiento de cristales bien facetados con pocos defectos. La baja concentración de TiCl_4 y la estrecha zona de calentamiento evito la formación de grandes partículas y aglomerados de agregados policristalinos [80]. De esta forma, las DAPs han mostrado una mejora en la fotoeficiencia respecto al TiO_2 asociada a sus facetas cristalinas expuestas en la degradación de numerosos contaminantes como metanol [80], acetaldehído [83] y ácido acético [87], entre otros.

1.4 FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS ADSORBENTE/FOTOCATALIZADOR

Los híbridos adsorbente/fotocatalizador (APHs) son materiales bifuncionales basados en un adsorbente y un fotocatalizador que combinan las propiedades de ambos materiales, mejorando así la capacidad de adsorción y la eficiencia fotocatalítica del sistema. Estos sistemas se han estudiado en diferentes procesos como la producción de hidrógeno, fotoreducción de CO_2 , síntesis orgánica y disminución de contaminantes en agua y en aire. Por consiguiente, el estudio de estos sistemas tiene un gran potencial y están emergiendo fuertemente como fotocatalizadores alternativos a los sistemas convencionales [69]. Desde que Yoneyama y Torimoto estudiaron el efecto de la naturaleza de los adsorbentes sobre la tasa de fotodegradación de sustancias orgánicas en el aire y el agua utilizando distintos adsorbentes (zeolita, alúmina, sílice, mordenita, ferrierita, y carbón activado) junto con el TiO_2 , se han publicado numerosos estudios sobre este tema, especialmente en fase acuosa [88]. Sin embargo, los estudios fotocatalíticos de estos materiales en la degradación de los contaminantes en fase gaseosa son escasos.

La combinación de las propiedades de un adsorbente y las propiedades fotocatalíticas de un semiconductor, da lugar a fotocatalizadores con mayor eficiencia debido a una asociación de las propiedades de ambos materiales. En la Figura 1. 7 se muestra en esquema de un sistema híbrido adsorbente/ TiO_2 .

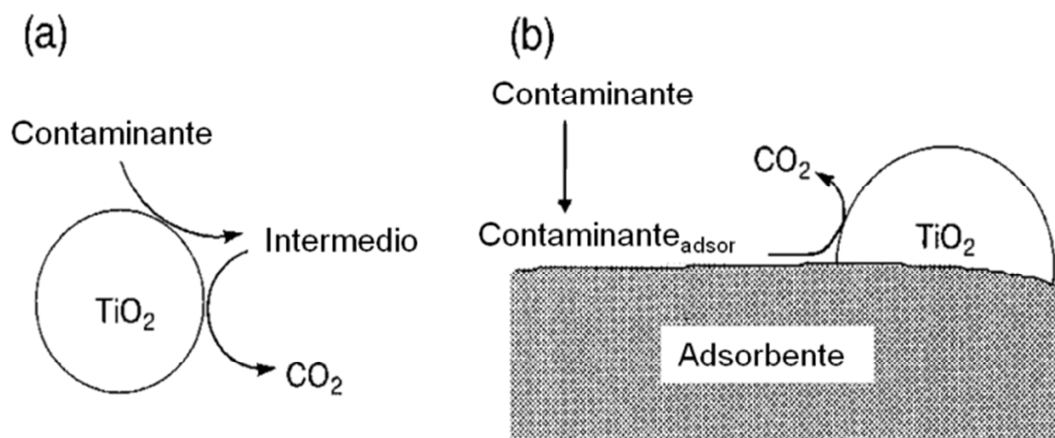


Figura 1. 7. Esquema de proceso fotocatalítico: (a) en el TiO_2 y (b) utilizando un sistema bifuncional adsorbente/ TiO_2 [89].

La creación de una interfaz de contacto entre ambas fases sólidas permite una transferencia continua de especies contaminantes del adsorbente a la fase activa y viceversa, mejorando la transferencia de especies entre ambos materiales [90]. El adsorbente además de inmovilizar y dispersar la fase activa, aumenta el área superficial, la porosidad y consecuentemente la capacidad de adsorción del sistema. Además puede modificar las

propiedades ácido-base, la hidrofobia-hidrofilia de la superficie así como las propiedades ópticas.

Los sistemas híbridos hacen posible el tratamiento de grandes volúmenes de gases con una concentración fluctuante de contaminante o mezcla de contaminantes. Además, permite el tratamiento de bajas concentraciones, concentrando el compuesto a tratar en el adsorbente, lo que abre la ventana de aplicaciones a condiciones de aire interior [91]. Finalmente, el uso de fotocatalizadores híbridos adsorbente/semiconductor puede prolongar la vida del fotocatalizador y disminuye o retrasa los procesos de desactivación. La selección adecuada del adsorbente es un factor clave para optimizar el sistema híbrido [92, 93]. Desde el estudio de la literatura, se pueden establecer ciertos criterios para la selección del adsorbente óptimo para ser combinado con el TiO_2 .

El material adsorbente debe ser capaz de unirse física o químicamente al TiO_2 , sin reducir la reactividad del semiconductor. Asimismo, debe tener una elevada área superficial que promueva la dispersión del semiconductor en su superficie, alta porosidad y afinidad para la adsorción de los contaminantes (compuestos orgánicos o inorgánicos) a degradar. Además debe modificar lo menos posible la adsorción de luz por parte del semiconductor. Por último, el material adsorbente debe tener las propiedades reológicas adecuadas, que permitan la extrusión del TiO_2 en conformados tipo pellets o extruidos de diferente naturaleza como estructuras monolíticas que mejoren la manipulación del semiconductor [94].

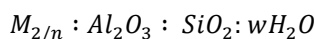
Un estudio preliminar con un sistema bifuncional basado en un silicato de magnesio y TiO_2 (sepiolita/ TiO_2), han demostrado unas buenas propiedades fotocatalíticas para la degradación de tricloroetileno en fase gas, tanto en escala de laboratorio como en condiciones de radiación solar, en un rango amplio de condiciones de operación. Estos fotocatalizadores híbridos, mejoraron la actividad fotocatalítica, la vida útil del fotocatalizador y el proceso de mineralización, en comparación con el fotocatalizador convencional basado en TiO_2 . Este estudio, ha permitido establecer que la distribución de ambos componentes es un parámetro importante para definir las propiedades finales del material. De este modo, un contacto íntimo entre los dos componentes permite la difusión de las moléculas contaminantes adsorbidas a los sitios activos donde se produce el proceso fotocatalítico que tiene como resultado la eliminación del contaminante. Además, se demostró que la selectividad a CO_2 se promueve en estos tipos de estructuras en comparación con la obtenida en materiales convencionales. Experimentos preliminares bajo condiciones de irradiación solar destacaron las aplicaciones potenciales de esta tecnología para la degradación de tricloroetileno a volúmenes de gas elevados. Este estudio preliminar revela la necesidad de avanzar en el desarrollo adecuado de estos sistemas, mediante la utilización de otros adsorbentes. En este sentido, las zeolitas y los carbones se muestran como adsorbentes ampliamente utilizados en la bibliografía y cuyas propiedades texturales y ópticas pueden contribuir a una mejora del sistema de referencia basado en sepiolita/ TiO_2 .

1.4.1 Zeolitas

El descubrimiento de zeolitas naturales data de 1756, cuando el geólogo A. Cronstedt observó que ciertos minerales, como la estilbita, al ser calentada, perdía agua y la desprendía rápida y visiblemente en forma de vapor, denominando al grupo de minerales como zeolitas (procedente del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra), “piedras hirvientes”. Pronto se observó que estos minerales eran capaces de intercambiar sus iones metálicos en disoluciones acuosas y que, una vez anhidros, podían adsorber selectivamente distintos compuestos. Por todo ello también se les llamaron tamices moleculares [95, 96]. Desde entonces, los materiales zeolíticos han desarrollado un amplio rango de aplicaciones en multitud de procesos, destacando entre ellos su uso como catalizadores y en procesos de tamiz molecular e intercambio iónico selectivo [97, 98]. El apogeo de las zeolitas se produjo con el desarrollo de zeolitas sintéticas, lo que llevó al diseño de estructuras y composiciones difícilmente encontradas en la naturaleza. En la actualidad, el uso de las zeolitas se ha ampliado a la catálisis supramolecular, fotoquímica, nanoquímica y electroquímica, siendo materiales de referencia en catálisis ácido-base y en adsorción.

1.4.1.1 Propiedades de las zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos pertenecientes a los tectosilicatos, cuya fórmula general es:



donde M es un catión de valencia n , y w representa el agua contenida en los huecos de la zeolita. Su estructura consiste en una red tridimensional compuesta por tetraedros de $[AlO_4]^{5-}$ y $[SiO_2]^{4-}$, conectados entre sí por átomos de oxígeno compartidos, formando un sistema de poros y cavidades de dimensiones moleculares, que suelen estar ocupados por cationes y moléculas de agua [99].

La estructura de las zeolitas, se basa en la concatenación de unidades de óxido de aluminio o de silicio, de forma que pueden formar diversas estructuras geométricas según intervengan 4, 6, 8, 10...de estas unidades estructurales. La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros $[SiO_2]^{4-}$ y $[AlO_4]^{5-}$, con los átomos de silicio o aluminio en el centro y los oxígenos en los vértices (Figura 1. 8).

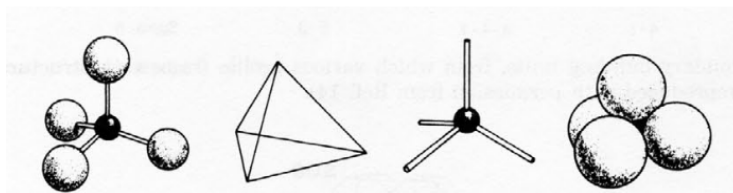


Figura 1. 8. Unidad estructural primaria de las zeolitas [100].

Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan a través de sus átomos de oxígeno, originando estructuras poliédricas (poliedros simples) que constituyen las estructuras secundarias (Figura 1. 9).

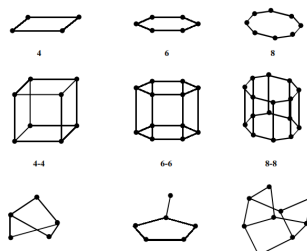


Figura 1. 9. Unidades estructurales secundarias de las zeolitas [101].

Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias más o menos complejas. Los distintos tipos de zeolitas que se formen dependerán de las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como de la relación silicio/aluminio.

Durante el proceso de la formación de la zeolita, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes. Las principales propiedades de las zeolitas aparecen en la Tabla 1. 6.

Tabla 1. 6. Principales propiedades de las zeolitas [102].

PROPIEDAD	VALOR
Diámetro de poro (nm)	0,2-1,2
Diámetro de cavidades (nm)	0,6-1,2
Superficie interna ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	500-1.000
Capacidad de intercambio catiónico (meq/100 g)	0 a 650
Capacidad de adsorción ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	< 0,35
Densidad real (mg m^{-3})	2,24
Estabilidad térmica ($^{\circ}\text{C}$)	200 - 1.000

Las propiedades más destacables de estos materiales son:

A) La adsorción: es característica común de las zeolitas que al ser calentadas a vacío o en corriente de gas pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada ($300\text{-}800 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades. Las zeolitas sintéticas poseen

características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes usuales ya que tienen una distribución de poro uniforme que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaños, adsorben preferentemente sustancias polares a bajos valores de relación Si/Al o apolares a altos valores de relación Si/Al, tienen una mayor afinidad por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño sino también por diferencias de configuración y tienen una mayor capacidad de adsorción que otros adsorbentes consiguiendo mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables [103, 104].

B) Intercambio iónico: la capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes puede modificar sus propiedades de adsorción. La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes [105, 106].

C) Actividad catalítica: las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades fisicoquímicas, lo que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente utilizado en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos, reacciones inorgánicas de oxidación y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de elevado valor añadido [107].

Entre los numerosos adsorbentes existentes, las zeolitas parecen ser unos de los candidatos más atractivos para ser combinados con el TiO_2 , por encima de muchos de los adsorbentes convencionales. Las zeolitas son minerales aluminosilicatos cristalinos con elevada área superficial y una alta capacidad de adsorción, especialmente de compuestos orgánicos [108, 109]. Normalmente las zeolitas tienen una distribución de microporo y tamaños de canal uniformes, que da lugar a un sistema microporoso bien definido y que proporcionan una alta selectividad hacia las moléculas adsorbidas. Este sistema les dota de excelentes propiedades de selectividad de forma [110]. Por otro lado, tienen una gran estabilidad fotoquímica, son materiales muy inertes termoquímicamente y son transparentes a la luz UV-Vis por encima de 240 nm. Asimismo la composición química de las zeolitas se puede variar en gran medida, haciendo que estos tamices moleculares tengan las características ácidas o hidrófobas deseadas. Finalmente, la estructura de la zeolita tiene la capacidad de participar activamente en procesos de transferencia de electrones, ya sea como aceptor de electrones o donador de electrones [111].

1.4.1.2 Tipos de zeolitas

La IZA (*International Zeolite Association*) es el organismo encargado de asignar un código de tres letras a cada tipo de estructuras zeolíticas que se van descubriendo. Este código define exclusivamente la red tridimensional formada por los tetraedros TO_4 , sin hacer referencia a la composición, distribución de dopantes, dimensiones de la celda unidad o simetría a todas

las estructuras [112]. Actualmente se conocen más de 180 estructuras zeolíticas sintéticas, siendo las más importantes, por sus aplicaciones comerciales, las zeolitas A (estructura LTA), Y (FAU), X (FAU), ZSM-5 (MFI) y mordenita sintética (MOR) [109]. Para describir tales estructuras se recurre a las unidades de construcción secundarias (*Secondary Building Units*, SBU) que son las agrupaciones de tetraedros más pequeñas con las que se puede construir todas y cada una de las diferentes estructuras [112].

Existen diferentes formas de clasificar a las zeolitas, debido a las diferentes propiedades que presentan estos materiales. Así, las zeolitas se pueden clasificar según su estructura porosa generada a partir del entramado zeolítico, según el número de tetraedros que conforman los poros y según el diámetro de poro. En la Tabla 1. 7 se presenta esta última clasificación [113].

Tabla 1. 7. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de poro.

Tamaño de poro	Átomos que forman la abertura	Diámetro de poro Θ (nm)
Poros extragrandes (FAU)	18	>0,9
Poros grandes (FAU)	12	0,6-0,9
Poros medianos (MFI)	10	0,5-0,6
Poros pequeños (LTA, AFT)	8	0,3-0,5

Las zeolitas se pueden dividir en función de la fuente de origen:

- *Zeolitas naturales*: clinoptilolita, mordenita, etc., que dada la baja pureza con la que se las puede obtener y el hecho de que su composición química esté fijada, su uso mayoritario queda relegado a aplicaciones como adsorbentes poco específicos [114].
- *Zeolitas sintéticas*: cuya producción se inició en 1948 con la síntesis de la mordenita por *Barrer y Milton y Breck* continuaron posteriormente con la zeolita A, X e Y. Estas zeolitas tienen un marcado carácter hidrófilo, sin embargo también se han sintetizado zeolitas hidrófobas altamente silíceas [115, 116]. En 1975 la *Mobil Oil Company* patentó la zeolita ZSM-5 [117].

Las zeolitas Y no se pueden sintetizar con un alto contenido Si/Al. Para conseguir elevadas relaciones Si/Al en estas zeolitas, se recurre a la extracción del aluminio que se puede realizar mediante tratamiento químico, hidrotérmico o sus sustitución isomorfa de silicio estructural por aluminio [118].

Después de un cuidadoso análisis de los materiales comerciales existentes, para realizar este trabajo se han seleccionado cinco tipos de zeolitas, dos zeolitas Y con estructura FAU y tres zeolitas ZSM-5 con estructura MFI. Estos dos tipos de zeolitas se han elegido por su estructura porosa, ya que permiten comparar dos tamaños de microporos diferentes y por la posibilidad que ofrecen de variar su relación Si/Al, cambiando así sus características hidrófobas

y ácidas. En la Figura 1. 10, aparecen representadas las estructuras de la zeolita Y y zeolita ZSM-5 seleccionadas en este trabajo.

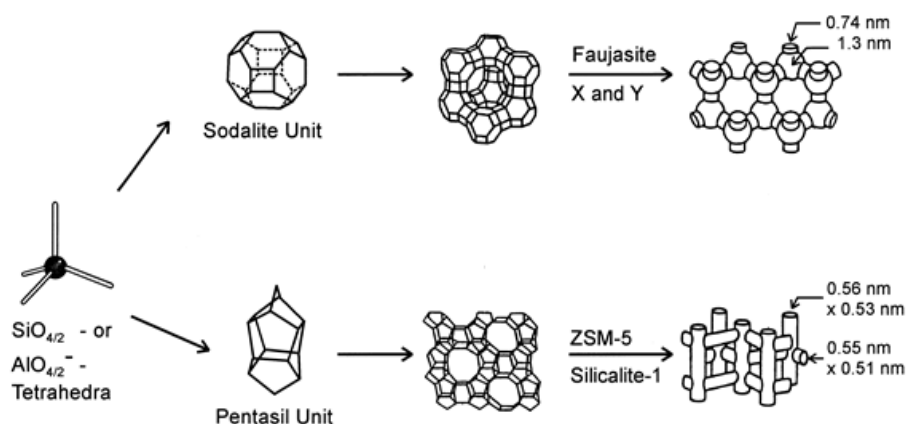


Figura 1. 10. Estructuras de la zeolita X, zeolita Y y zeolita ZSM-5 [109].

Las zeolitas Y tienen una estructura cúbica constituida por celdas elementales de cerca de 192 tetraedros $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ muy similar a las zeolitas X. Esta estructura es sorprendentemente estable y rígida. Su sistema de poros es relativamente amplio y se compone de jaulas esféricas, llamadas superjaulas, con un diámetro de 1,3 nm conectado tetraédricamente con cuatro jaulas vecinas a través de ventanas con un diámetro de 0,74 nm formada por 12 TO_4 -tetraedros. Por tanto, la zeolita Y está formada por un sistema de poros de anillos con 12 miembros de tres dimensiones (Figura 1. 11) [109]. La zeolita Y es de suma importancia en la catálisis heterogénea, siendo el componente activo en catalizadores de craqueo catalítico [119].

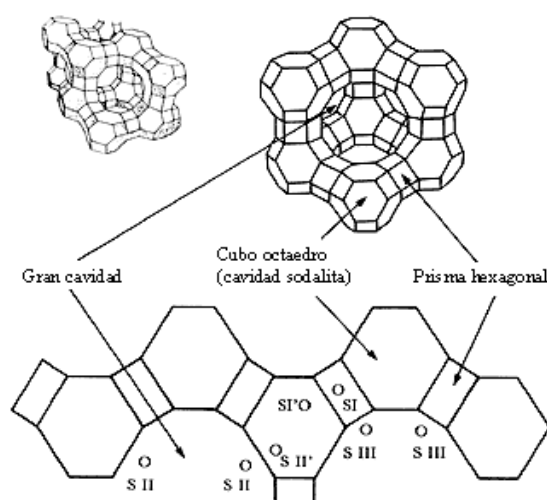


Figura 1. 11. Estructura de la zeolita Y [120].

Por otro lado, se ha seleccionado la zeolita ZSM-5, que es una zeolita de elevado contenido en sílice ($\text{Si/Al} > 10$). Cuando la relación Si/Al es ∞ , se obtiene un material puramente silíceo denominado silicalita-1. La zeolita ZSM-5 se sintetizó por primera vez en 1972 y desde entonces se han descrito una amplia variedad de procedimientos de síntesis orientados a la obtención de materiales con tamaños de cristal en el intervalo de los micrómetros [121]. La síntesis suele transcurrir en presencia de Na^+ y de aditivos orgánicos. Se ha demostrado que se pueden usar hasta veinticinco especies orgánicas diferentes como agentes directores de la estructura MFI, siendo el hidróxido o el bromuro de tetrapropilamonio (TPAOH o TPABr) los más empleados [122].

La zeolita ZSM-5 es un aluminosilicato sintético que posee la topología MFI según la clasificación de la IZA. Presenta un sistema tridimensional de canales con dos sistemas limitados por anillos de diez miembros. Esta estructura es miembro de la conocida familia de zeolitas pentasil, que se basa en este bloque como unidad de construcción. La unidad pentasil es la unidad secundaria formada por la unión, a través de átomos de oxígeno, de doce tetraedros unidad, átomos T o unidades primarias, tal y como se muestra en la Figura 1. 12. Mediante la unión de estas unidades se forman cadenas, que al agruparse forman capas. La agrupación de estas capas da lugar a la estructura tridimensional correspondiente a la zeolita ZSM-5 (MFI). La serie unidad-cadena-capa-sistema tridimensional comentada sirve para explicar la estructura, pero no implica que el crecimiento real de los cristales de zeolita ZSM-5 siga necesariamente esta secuencia.

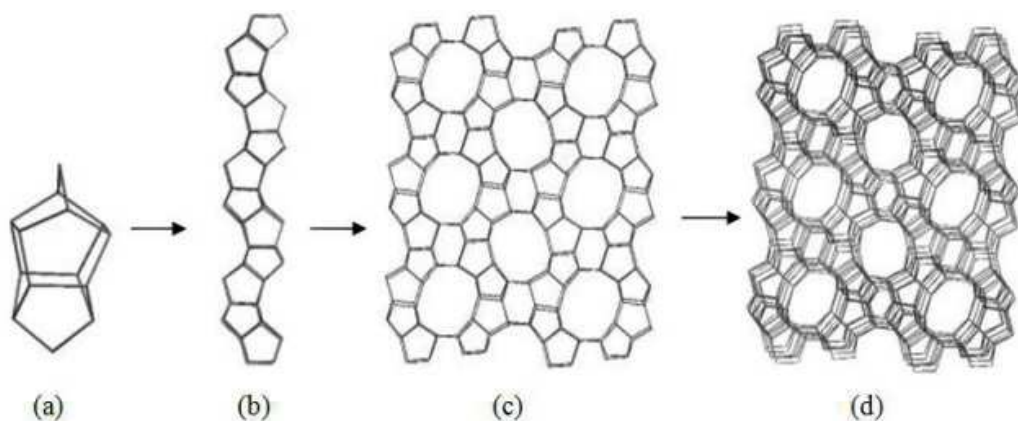


Figura 1. 12. Estructura de la zeolita ZSM-5: (a) unidad pentasil, (b) cadenas de unidades pentasil, (c) capas de estas cadenas y (d) capas enlazadas a través de los centros de inversión [123].

La unión de los planos estructurales de estructura MFI origina un sistema de canales sinusoidales y otro de canales rectos paralelos entre sí, y perpendiculares a los primeros. Ambos canales, con aperturas de 10 miembros, se cruzan entre sí, de forma que todas las intersecciones son idénticas en tamaño. Los poros del sistema sinusoidal presentan

dimensiones de 0,51 x 0,55 nm, mientras que los del recto muestran un tamaño de 0,53 x 0,56 nm.

1.4.1.3 Sistemas híbridos zeolita/TiO₂

Las zeolitas son un adsorbente ideal para ser combinado con el TiO₂ y formar sistemas híbridos. La combinación de un material adsorbente como la zeolita y un semiconductor como el TiO₂, permite crear sistemas fotocatalíticos avanzados con propiedades únicas de adsorción y favorecen la degradación fotocatalítica eficiente de moléculas orgánicas, tanto en aire como en agua [124]. En el trabajo que publicaron Yoneyama y Torimoto en el que estudiaron el papel de distintos sólidos porosos con diferentes capacidades de adsorción para la degradación fotocatalítica del propionaldehído, concluyendo que las estructuras zeolíticas presentan propiedades fisicoquímicas interesantes para constituir los sistemas híbridos [88].

Las zeolitas Y y ZSM-5 son dos de las estructuras ordenadas más estudiadas en el campo de la fotocatálisis, incluyendo reacciones de isomerización o ciclación [125, 126], desinfección [127], fotorreducción de CO₂ [128] o la degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas [129]. En medio acuoso se ha estudiado la degradación de acetona o 4-clorofenol [129], fenol, acetona, ácido cloroacético [130], propanol [124] o azul de metileno [108] entre otros, observando altas eficiencias y mejoras fotocatalíticas con respecto al semiconductor de referencia. En la descontaminación de aire, el número de trabajos publicados es mucho menor siendo la eliminación de óxidos de nitrógeno la reacción más estudiada [131, 132].

A pesar de existir un menor número de publicaciones relacionadas con aplicaciones de descontaminación de aire, los resultados obtenidos en reacción en fase gas son mucho más prometedores que en fase acuosa. Esto se ha atribuido a la competencia que existe entre las moléculas de agua a ser adsorbidas preferentemente sobre el adsorbente inhibiendo la adsorción del VOC [124]. De esta forma, queda reflejado el potencial que tienen las zeolitas en los sistemas en fase gas. Sin embargo, la adsorción extremadamente fuerte en los lugares de la zeolita con cationes, a menudo da lugar a una menor actividad fotocatalítica, ya que los cationes de la zeolita pueden preservar y estabilizar la adsorción de compuestos orgánicos impidiendo su difusión a los centros activos donde se produce la reacción fotocatalítica.

En los estudios publicados en la bibliografía con estos sistemas, se han utilizado diversos métodos para incorporar el TiO₂ sobre los aluminosilicatos microporosos, siendo los más ampliamente empleados la impregnación húmeda incipiente, la mezcla mecánica, el intercambio iónico y la síntesis hidrotérmica o solvotérmica [133]. Entre estos, destaca la impregnación de humedad incipiente de un precursor de sol de TiO₂, ya que mejora la dispersión de las nanopartículas del TiO₂ en el adsorbente, lo que resulta en sistemas fotocatalíticos más eficientes [131]. Por otra parte, la mezcla mecánica es un método simple y fácilmente escalable para preparar un fotocatalizador conformado para aplicación industrial. Xu et al. investigaron la fotoactividad de sol de óxido de titanio mezclado con ZSM-5, zeolita A,

sílice y alúmina en la fotooxidación de 4-clorofenol y acetofenona. Concluyeron que la actividad fotocatalítica del óxido de titanio sobre ZSM-5 y zeolita A era mayor que la del TiO_2 y que el TiO_2 preparado con sílice o alúmina. Demostraron que tanto la adsorción como la estructura de zeolita son factores que influyen significativamente en la actividad [134]. Yamashita et al. prepararon muestras de óxido de titanio anclado en las cavidades de zeolita Y mediante un método de intercambio iónico para la descomposición directa de NO en N_2 y O_2 observando un aumento de la selectividad a N_2 en comparación con el óxido de titanio [135]. Más tarde Chen et al. prepararon fotocatalizadores zeolita/ TiO_2 -Pt basados en TiO_2 disperso sobre zeolita Y mediante un método de intercambio iónico para degradación de metanol. La velocidad de reacción en la degradación de metanol en el sistema con la cantidad apropiada de TiO_2 fue más de cinco veces superior al sistema TiO_2 -Pt [136]. Mo et al. realizaron un estudio con mordenita y TiO_2 para la eliminación de tolueno mostrando una mejora respecto al TiO_2 convencional [137]. Takeuchi et al. prepararon híbridos de partículas de TiO_2 soportadas en zeolita ZSM-5 para la eliminación acetaldehído, observando una alta eficiencia dos veces superior respecto al semiconductor, ya que la zeolita funcionaba como un adsorbente eficaz para condensar las moléculas de acetaldehído [138]. Más tarde, utilizaron zeolita Y impregnada con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ para la eliminación de tolueno y benceno en fase gaseosa, con una alta actividad fotocatalítica en comparación con el TiO_2 de referencia, que fue notablemente mayor en el caso del benceno [139]. Kamegawa et al. prepararon híbridos con zeolitas de la zeolita Y y distintos tipos de precursores de TiO_2 , y observaron que el tipo de precursor utilizado afecta fuertemente a las propiedades fotocatalíticas para la degradación del 2-propanol en el agua debido a diferencias en la cristalinidad del TiO_2 [140].

La mayoría de los estudios publicados en la literatura relacionada con los fotocatalizadores basados en zeolita/ TiO_2 , identifican la mejora de la actividad fotocatalítica a la adsorción y las propiedades texturales del adsorbente [141]. Sin embargo, existe una gran controversia sobre la posibilidad de la migración de especies reactivas desde el TiO_2 a la zeolita. Algunos autores sugieren que las especies reactivas formadas durante la reacción fotocatalítica no pueden migrar lejos de los sitios activos de TiO_2 y por lo tanto la fotodegradación tiene lugar en la superficie del semiconductor [142]. Otros estudios proponen que se genera una sinergia entre adsorbente y óxido de titanio mediante la transferencia de especies de oxidación del TiO_2 al soporte [143].

Con los estudios publicados en la literatura se puede concluir que es necesario profundizar en la influencia del método de preparación, en la naturaleza de la zeolita, en la naturaleza del VOC, así como en las propiedades finales del sistema híbrido. Por lo tanto, a pesar de los buenos resultados fotocatalíticos mostrados por los híbridos zeolita/ TiO_2 , existen un gran número de cuestiones relacionadas con estos fotocatalizadores pendientes por resolver, que serán abordadas en esta tesis doctoral.

1.4.2 Carbones

El carbón es otro de los materiales ampliamente utilizados como adsorbentes, ya que presentan elevadas áreas superficiales y alta porosidad. El carbono, elemento principal que forma los carbones, puede existir en diversas formas alotrópicas, cada una de las cuales tiene sus propias características. Así, los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales sp^3 , sp^2 y sp , que dan lugar a las tres estructuras básicas del carbono: el diamante, el grafito y los carbinos, respectivamente [144, 145]. El diamante, en el que los átomos de carbono se encuentran en estado de hibridación sp^3 , presenta una estereoquímica tetraédrica y una estructura cúbica centrada en las caras. El grafito es otra forma alotrópica del carbono, que consiste en láminas de átomos de carbono (grafenos) que forman un sistema de anillos condensados planos. El grafeno se une entre sí en la dirección del eje z mediante un enlace de tipo metálico de muy baja energía. Finalmente, los carbinos son sólidos de color blanco constituidos por átomos de carbono con hibridación sp y constituyen la tercera forma alotrópica.

1.4.2.1 Propiedades de los carbones

Los carbones a menudo se utilizan como adsorbentes debido a su gran área superficial y estructura porosa altamente desarrollada. Son materiales conductores, pudiendo promover la separación electrón-hueco cuando se combinan con un semiconductor. Además, tienen propiedades estructurales únicas y controlables y alta capacidad de absorción de luz UV-Vis, son estables, económicos y abundantes [94, 146-148]. Por lo tanto, el uso de carbones combinados con el de TiO_2 para mejorar la capacidad fotocatalítica de este, ha atraído considerablemente la atención de la comunidad científica, especialmente el uso de carbones activados [149, 150].

Las propiedades de los carbones dependerán de su estructura que determinará sus posibles aplicaciones. Dentro de estas, destaca su uso como adsorbentes y como soporte fotocatalítico [151]:

- Adsorbente: debido a su elevada porosidad, los carbones se utilizan como adsorbentes en diferentes aplicaciones, como por ejemplo el tratamiento de aguas residuales, la eliminación de olores, la potabilización de agua, así como la purificación de aire, entre otras.
- Soporte de catalizadores: el carbón durante mucho tiempo ha sido considerado un buen material para la inmovilización de catalizadores debido a su estructura porosa, resistencia a ambientes ácidos y básicos, bajo precio y disponibilidad.

1.4.2.2 Tipos de carbones

Existen una gran variedad de carbones en función de su origen y de sus características físico-químicas. Así, se pueden encontrar numerosas clasificaciones de estos materiales atendiendo al grado de carbonificación, al contenido en volátiles, a la composición elemental, a sus componentes petrográficos macroscópicos y microscópicos y a su poder calorífico entre otras [152].

La extraordinaria capacidad de hibridación del carbono ha dado lugar a una amplia gama de formas estructurales de carbono sólido, que están compuestos enteramente de carbono pero que tienen diferentes estructuras físicas (Figura 1. 13).

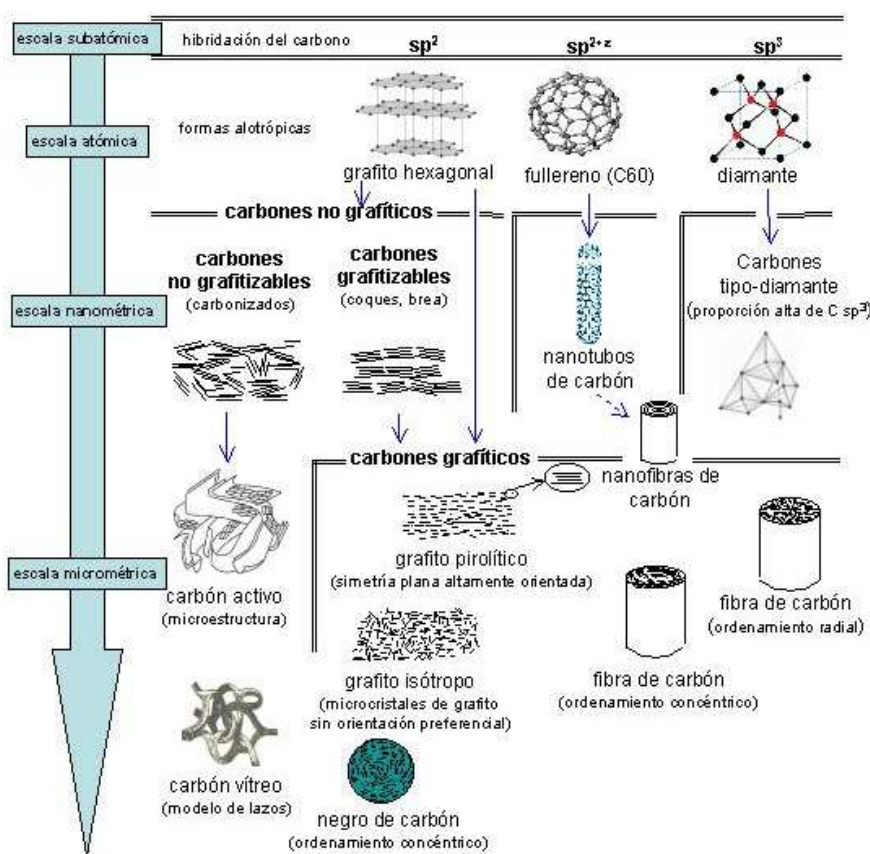


Figura 1. 13. Carbones y sus diferentes estructuras microscópicas [151].

El carbón, puede presentar diferentes tipos de configuraciones dependiendo de la ordenación de los átomos dentro de la red cristalina. De esta manera, las formas de los carbones pueden ser esféricas como el fullereno, laminares como el grafeno, estructuras alargadas como los nanotubos y las nanocintas o estructuras desordenadas como los carbones activados y el negro de carbón [153]. Las estructuras de los carbones se basan en la estructura del grafito. El grupo principal de los compuestos orgánicos que se consideran precursores de grafito contienen átomos de carbono con hibridación sp^2 . Por otro lado, los carbones pueden

dividirse de modo general en grafitizables y no grafitizables. Los carbones grafitizables o cokes se forman a partir de precursores que pasan a través de un estado fluido durante su pirólisis donde el orden cristalino necesario para la subsiguiente grafitización se establece mediante la formación de sistemas líquidos nemáticos, discóticos y aromáticos. La grafitización es el proceso de conversión de una estructura menos ordenada en otra mucho más ordenada únicamente por tratamiento térmico o adicionando catalizadores de grafitización [153].

El carbón activado y los carbones grafiticos son los materiales carbonosos más utilizados para la mayoría de los fotocatalizadores soportados en carbones, debido a sus propiedades texturales [154]. Los carbones activados pertenecen a un grupo de adsorbentes carbonosos altamente cristalinos no grafiticos y con una microporosidad interna altamente desarrollada. Aunque durante mucho tiempo se les ha clasificado como carbones amorfos esto no es totalmente cierto, ya que poseen una estructura microcristalina que dependiendo de las condiciones de preparación se parece en mayor o menor grado a la del grafito y que recibe el nombre general de estructura “turbostrática” [153]. De esta manera se puede decir que los carbones activados poseen una estructura reticular similar a la del grafito, con la diferencia de que en el caso del carbón activado esta desordenada (Figura 1. 14).

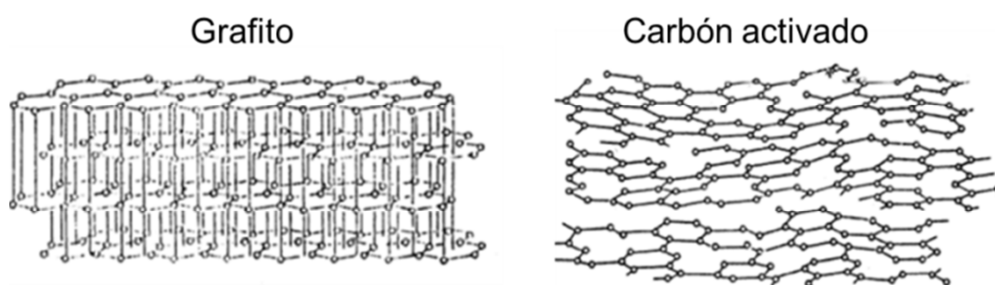


Figura 1. 14. Estructura reticular del grafito y del carbón activado [155].

Al ser extremadamente poroso puede llegar a desarrollar elevadas áreas superficiales, que dependerán básicamente de la materia prima utilizada y del método de activación. Así, todos los carbones activados tienen una estructura desordenada con un alto grado de porosidad y una elevada área superficial [156]. Estos carbones se pueden preparar mediante dos métodos, por activación química con una sustancia deshidratante o por activación física tratándolo con una mezcla de gases de combustión y vapor de agua a alta temperatura. Las propiedades del carbón activo estarán muy influenciadas por la naturaleza de la materia prima con la que se produzca. Entre las principales materias primas empleadas para la fabricación de estos materiales destacan los carbones minerales, el carbón de coco y el carbón procedente de la madera [157].

Recientemente, los carbones grafitizados mesoporosos (GMCs), han sido identificados como materiales prometedores para el empleo en una amplia gama de aplicaciones. Los GMCs tienen una estructura con una red similar al grafito, formado por láminas grafiticas paralelas,

bajas cantidades de grupos superficiales funcionales, baja presencia de imperfecciones y una elevada área superficial. Estas propiedades, hacen que los GMCs sean carbones con una alta capacidad de adsorción y una buena conductividad [158]. Para sintetizar los GMCs se utilizan plantillas de sílica mesoporosa que se rellenan por la fuente de carbono fácilmente grafitizable y se trata a temperaturas altas, incluso a veces a alta presión. De esta manera, el carbón se introduce dentro de los mesocanales de sílica, se carboniza, se grafitiza y finalmente se elimina el agente estructurante de sílica [159].

Con la intención de generar mesoporosidad en los carbones, también se han desarrollado una nueva familia de materiales carbonosos llamados *Starbons* (ST). Estos materiales suelen sintetizarse utilizando almidón expandido mesoporoso como precursor sin la necesidad de un agente director de la estructura. La síntesis de los *Starbons* utiliza la capacidad natural de las cadenas de polímero de amilosa y amilopectina del almidón para ensamblarse en estructuras organizadas, dando lugar a carbones mesoporosos. Los *Starbons* pueden tener un enorme potencial para preparar nuevos fotocatalizadores híbridos carbón/TiO₂ que permitan aumentar la eficiencia fotocatalítica mediante el control de su mesoporosidad [160].

1.4.2.3 Sistemas híbridos carbón/TiO₂

Debido a la variedad de las propiedades físico-químicas, texturales y estructurales que presentan los materiales carbonosos, y a la gran diversidad de estructuras (carbones activados, negros de carbón, nanotubos y nanofibras, grafeno, fullereno, espumas de carbono, negros de carbono...), existen multitud de estudios en los que se combina el carbón con el TiO₂ para aplicaciones fotocatalíticas. De ellos, los carbones activados han sido los más estudiados. Es importante tener en cuenta que las propiedades texturales y la composición química del material de carbono utilizado en la preparación de los sistemas bifuncionales carbón/TiO₂ son aspectos clave para las prestaciones finales del fotocatalizador resultante.

Se ha observado que los carbones activados (AC) aumentan notablemente la fotoactividad del TiO₂ para la degradación de contaminantes orgánicos. A pesar de que el AC puede mejorar la formación de pequeñas partículas de TiO₂ nanométricas e incorpora microporosidad al fotocatalizador final, la parte negativa de estos compuestos es la pérdida de la microporosidad del AC por el bloqueo con las nanopartículas de TiO₂. Las fibras de carbón activado son también unos prometedores adsorbentes para ser combinados con TiO₂. Tienen una mayor área superficial y un volumen accesible de microporos en comparación con el AC convencional, consiguiéndose reducir las limitaciones difusionales [150].

Los nanotubos de carbón (CNTs) son materiales particularmente interesantes porque tienen propiedades electrónicas únicas asociadas a su estructura 1D que facilita la transferencias de carga. Los CNTs son estructuras tubulares formadas por capas enrolladas de átomos de carbón interconectados que se clasifican en nanotubos de una sola capa de

lámina de grafeno (SWCNTs) y nanotubos de paredes múltiples que comprenden múltiples tubos concéntricos (MWCNTs). Además, los nanotubos suelen presentar una elevada área superficial debido a su estructura tubular hueca. Los sistemas CNTs/TiO₂ han mostrado mejoras en la actividad fotocatalítica debido a que favorecen la separación de cargas, su estabilización e impiden la recombinación. Además en algunos casos se ha mostrado que pueden actuar como fotosensibilizadores y ampliar la actividad del TiO₂ al espectro visible [145].

Otro método atractivo de mejorar las propiedades del TiO₂ es modificar su superficie conjugándolo con materiales de carbón como fullereno, grafito y grafeno. Los fullerenos son nanomateriales de carbón con forma elipsoidal o esférica compuesta por sesenta átomos de carbono (C₆₀) y aunque es un área relativamente nueva de estudio los C₆₀/TiO₂ han mostrado capacidades para reducir la recombinación electrón-hueco además de absorber en la región UV-Vis del espectro [161]. De igual manera el grafito combinado con TiO₂ logra las mismas mejoras obtenidas con el fullereno. Por último, el grafeno (GO) es una lámina atómica de átomos de carbono unidos entre sí con propiedades únicas, tales como alta conductividad, gran área de superficie específica y alta transparencia. Estos materiales combinados con TiO₂ muestran un efecto promotor de la actividad catalítica asociada a una separación de carga fotoinducida, disminuyendo la posibilidad de recombinación de los pares de electrón-hueco fotogenerados [145]. También, se ha estudiado la influencia de la estructura ordenada del carbón en la fotoactividad y se ha observado que el híbrido formado por carbón grafitizado y TiO₂ muestra una fotoactividad mayor que cuando se preparó con carbón amorfo [145].

En un estudio llevado a cabo por Mao et al. seleccionaron el negro de carbón como adsorbente para ser combinado con el TiO₂ por tres motivos. El negro de carbón presenta menor microporosidad que el carbón activado y puede permitir que el contaminante adsorbido pueda difundirse más fácilmente. Además, el negro de carbón tiene menos microporosidad y las partículas de TiO₂ bloquean una menor cantidad de poros. Por último, estos carbones tienen mayor conductividad eléctrica lo cual puede reducir la recombinación de los pares electrones-hueco generados en el TiO₂. Así el uso de estos carbones con el TiO₂ les permitieron obtener unas altas eficiencias fotocatalíticas en la degradación de naranja de metilo [146]. Este estudio refleja las ventajas en la utilización de carbones mesoporosos frente a los fundamentalmente microporosos.

Las estructuras de carbón mesoporoso basadas en *Starbon* constituyen una nueva clase de nanomateriales que combinados con TiO₂ mejoran significativamente las propiedades del AC/TiO₂ y GO/TiO₂ en la degradación de fenol. Esta mejora se atribuye a la adsorción reversible del contaminante en los sitios hidrófobos del *Starbon*, a que el TiO₂ es altamente dispersado y anclado en el carbón mesoporoso ordenado y a la formación de fase anatasa pura con alta cristalinidad en la superficie de *Starbon*. Así, las propiedades fotoquímicas de los carbones mesoporosos facilitan la modulación de las propiedades de transferencia de carga y ayudan en el diseño de fotocatalizadores para la degradación del fenol [160].

Los materiales bifuncionales carbón/TiO₂ se han empleado en numerosas aplicaciones como la disociación del agua [162, 163], la desinfección de microorganismos [164, 165], la reducción de CO₂ [166] y la degradación de los contaminantes orgánicos en agua [167, 168]. En este último caso, el carbón y el TiO₂ se introducen directamente en el reactor de forma individual o conjunta [150]. Así, es necesario eliminar posteriormente el fotocatalizador del medio acuoso mediante procesos de filtración, generalmente costosos. En el campo de la purificación del aire y en concreto en la eliminación de VOCs son escasos los trabajos publicados con estos sistemas en reactores de flujo continuo [169-173].

La oxidación térmica, la deposición física en fase vapor (PVD), la deposición química en fase vapor (CVD), la deposición electroforética (EPD) y la síntesis hidrotermal, son algunos de los procedimientos más habituales para la preparación de materiales híbridos carbón/TiO₂ [161]. Estos métodos, aunque logran crear una interfase entre ambos materiales, son métodos complejos, que incrementan el coste del proceso debido a la cantidad de precursores necesarios para la síntesis, el número de etapas del proceso y el requerimiento de un equipo experimental específico para la preparación. El método de mezcla mecánica e impregnación húmeda incipiente son dos alternativas interesantes para la incorporación del TiO₂ al carbón de manera sencilla y económica.

Sin embargo, el estudio bibliográfico realizado indica la necesidad de realizar un estudio comparativo de la influencia de la naturaleza micro-mesoporosa, así como del grado de hidrofilia-hidrofobia de diferentes tipos de carbones, en las propiedades fotocatalíticas para la degradación VOCs. Por este motivo, para realizar este trabajo, se han seleccionado tres tipos carbones micro-mesoporosos, un GMC y dos *Starbons* con distintas propiedades hidrófilas-hidrófobas. Asimismo se ha seleccionado un carbón activado como material de referencia.

1.5 FOTOCATALIZADORES ACTIVOS EN LA REGIÓN DEL VISIBLE

El desarrollo de fotocatalizadores que sean capaces de degradar contaminantes bajo la acción de la luz visible ($\lambda > 400$ nm) es un requisito indispensable desde el punto de vista energético. Hasta principios de 1990 solo se conocían unos pocos calcogenuros (CdS, CdSe) y óxidos metálicos (WO₃) con fotoactividad en el rango de luz visible [174, 175]. Esta línea de investigación es de gran actualidad, ya que estos materiales permitirían utilizar un porcentaje más amplio de la radiación solar, como se ha comentado anteriormente. En los últimos años se ha producido un aumento exponencial en el número de publicaciones relativas a este tipo de materiales.

La principal limitación para el desarrollo de estos materiales se puede atribuir a la dificultad de encontrar semiconductores que presenten una energía de *band gap* menor de 3,0 eV. Además, es necesario que estos materiales sean estables, inocuos, que no den lugar a fenómenos de fotocorrosión y que sean económicamente viables [59].

En la bibliografía se puede encontrar una gran variedad de fotocatalizadores activos en el visible sintetizados con diversos materiales y numerosas técnicas de preparación. La mayoría de los estudios se basan en la incorporación de elementos en el TiO_2 , para ampliar el rango de absorción de radiación al espectro visible. Algunas de las alternativas incluyen la incorporación de metales nobles y de transición (Au, Ag, Cu, Pt o Pd), el dopaje catiónico o aniónico con elementos no metálicos (-C, -P, -S o -N), el acoplamiento del óxido de titanio con diferentes titanatos ($\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{NiTiO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{CoTiO}_3/\text{TiO}_2$), así como la mezcla con óxidos mixtos o sulfuros ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, WO_3/TiO_2 , CdS/TiO_2) [69].

El óxido de tungsteno (WO_3) es capaz de absorber luz visible y como consecuencia puede ser una alternativa interesante al TiO_2 para la degradación de compuestos orgánicos. Además, el WO_3 es un semiconductor no tóxico, resistente a la fotocorrosión y presenta propiedades físico-químicas estables [176]. La única limitación del WO_3 es el potencial de reducción de su banda de conducción, que es relativamente bajo (+0,5 V vs. NHE). Abe et al. estudiaron el efecto promotor de la incorporación de Pt sobre WO_3 . Este estudio demostró que el Pt puede actuar como un captador de electrones, facilitando el desarrollo de reacciones multielectrónicas. De hecho, demostraron convincentemente con medidas espectroscópicas fotoacústicas que los electrones fotoexcitados pueden reaccionar con O_2 y que la velocidad de reacción aumenta cuando se fotodeposita Pt en la superficie WO_3 [177]. Más tarde, Kim et al. sintetizaron fotocatalizadores WO_3 -Pt de forma similar para fotodegradar múltiples compuestos orgánicos bajo luz visible. Los autores demostraron que los radicales OH^\cdot se producen durante esta degradación a través de la descomposición fotorreductiva de H_2O_2 . El H_2O_2 sólo puede formarse a través de la reducción de oxígeno mediante la reacción multielectrónica, confirmando así los resultados previamente obtenidos por Abe [178]. Desde que se demostró el potencial fotocatalítico del WO_3 -Pt, se han realizado numerosos estudios sobre la modificación morfológica del sistema WO_3 -Pt (nanotubos de WO_3 -Pt, WO_3 -Pt macroporoso, etc) y su modificación superficial (Pd, CuO, Cu y CaFe_2O_4) [179]. Qamar et al. prepararon fotocatalizadores WO_3 -Pt utilizando un láser tanto en la preparación de los fotocatalizadores como en la evaluación de la actividad fotocatalítica. Estos fotocatalizadores mejoraron la fotoactividad del WO_3 en la eliminación fotocatalítica de Rodamina 6G en comparación con WO_3 puro [180]. Más tarde, estudiaron el efecto del tipo de metal noble fotodepositado sobre el WO_3 . Para ello, sintetizaron fotocatalizadores WO_3 -Au y WO_3 -Pt y evaluaron su actividad fotocatalítica para degradación de naranja de metilo y ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Los resultados revelaron que la fotodeposición de nanopartículas Au sobre el WO_3 influyó negativamente en la fotodegradación, mientras que la fotodeposición de Pt aumentó la actividad fotocatalítica hasta 8 veces respecto al WO_3 -Au [181]. Sin embargo, en el caso de la reacción de oxidación de ácido oxálico, Karácsonyi et al. observaron un aumento de la eficiencia un 20 % superior para el sistema WO_3 -Au respecto al WO_3 -Pt [182]. Estas diferencias se han atribuido a la influencia del método de preparación en el tamaño de nanopartícula de los metales nobles depositados. Murata et al. depositaron láminas de WO_3 mediante pulverización

catódica de magnetrón sobre las que depositaron Pt por pulverización catódica, alcanzando excelentes eficiencias fotocatalíticas para la degradación de acetaldehído [183]. Asimismo, Zhao et al. sintetizaron WO_3 -Pt para la degradación de toxinas de algas (microcistina-LR) obteniendo mejoras significativas respecto al WO_3 y al TiO_2 [184]. A pesar del gran número de publicaciones existente sobre fotocatalizadores WO_3 -Pt, sólo se ha encontrado un estudio referente al sistema zeolita/ WO_3 -Pt. Este estudio engloba la impregnación de una mordenita silíceica comercial mediante una sal de wolframato de amonio y posterior fotodeposición de nanopartículas de Pt, demostrando el potencial de estos sistemas en la fotodegradación de acetaldehído [185].

1.6 OBJETIVOS

El trabajo realizado en esta tesis doctoral se enmarca dentro del Proyecto del Plan Nacional titulado “Fotocatalizadores inmovilizados alternativos para la eliminación de contaminantes en aire” (INNOFOTO, CTM 2011-25093). Este proyecto plantea como objetivo principal el desarrollo de fotocatalizadores híbridos basados en un adsorbente y un fotocatalizador, que mejoren las propiedades de los sistemas convencionales basados en sepiolita/TiO₂ y TiO₂ para la eliminación de VOCs presentes en el aire tanto en presencia de luz UV-A como de luz visible. Para ello, se propone el uso de diferentes adsorbentes con distintas propiedades estructurales y químicas, como son las zeolitas y los carbones, acoplados al óxido de titanio como semiconductor. El estudio de la influencia del adsorbente en las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas, la influencia del método de incorporación del semiconductor al adsorbente, el efecto de la naturaleza del óxido de titanio seleccionado, así como el desarrollo de fotocatalizadores activos en el visible, son algunas de las tareas abordadas en este trabajo. Para ello, se han seleccionado cinco zeolitas con dos tipos de estructuras, FAU y MFI, con distinta relación SiO₂/Al₂O₃ y cuatro tipos de carbones micro-mesoporosos. Así, se han preparado diferentes series de fotocatalizadores híbridos basados en zeolita/TiO₂, zeolita/DAP, zeolita/WO₃-Pt y carbón/TiO₂, evaluando la actividad fotocatalítica en la degradación de VOCs de distinta naturaleza.

1.7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.J. Haagen-Smit, M.M. Fox, *Industrial & Engineering Chemistry* 48 (1956) 1484-1487.
- [2] P.R. Zimmerman, *Procedures for conducting hydrocarbon emission inventories of biogenic sources and some results of recent investigations*, EPA Emission Inventory/Factor Raleigh, 1977.
- [3] D. Zimmerman, W. Tax, M. Smith, J. Demmy, R. Battye, *Anthropogenic emission data for the 1985 NAPAP inventory*. EPA Report N° EPA-600/7-88-022. Research Triangle Park, NC, 1988.
- [4] D.T. Tingey, M. Manning, H.C. Ratsch, W.F. Burns, L.C. Grothaus, W. Field, *EPA Report n° EPA 904/9-78-013*. Research Triangle Park, NC., 1978.
- [5] European Environment Agency, *Air quality in Europe*, Ciudad de Luxemburgo, Luxemburgo, 2015.
- [6] INSHT, *Calidad de aire interior: compuestos orgánicos volátiles, olores y confort*, NTP 972, Barcelona, España, 2013.
- [7] A. Orío, M. Pallarés, S. Beltrán, F. Reina, R. Javato, M.J. Cornide, *Análisis de la calidad del aire en España. Evolución 2001-2012*, Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial, Madrid, España, 2014.
- [8] M. Shafiq, F. Yaqub, I. Younes, *A study of different air pollutions in the commercial and residential areas of lahore (1999-2000): as compared with the past year.*, Anchor Academic Publishing, Hamburgo, Alemania, 2015.
- [9] OMS, *Burden of disease from Household Air Pollution for 2012*, Air pollution estimates, Ginebra, Suiza, 2014.
- [10] S. Henschel, R. Atkinson, A. Zeka, A. Le Tertre, A. Analitis, K. Katsouyanni, O. Chanel, M. Pascal, B. Forsberg, S. Medina, P.G. Goodman, *IJPHS* 57 (2012) 757-768.
- [11] O. Chanel, L. Perez, N. Künzli, S. Medina, *IJHE* 17 (2016) 1101-1115.
- [12] European Environment Agency, *Revealing the costs of air pollution from industrial facilities in Europe*, Copenhagen, Dinamarca, 2011.
- [13] European Environment Agency, *NEC Directive status report 2014*, Ciudad de Luxemburgo, Luxemburgo, 2015.
- [14] Directiva 96/62/CE del Consejo de 27 de septiembre de 1996 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente.
- [15] Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2001 sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos.
- [16] Directiva 2016/2284 del Parlamento Europeo y del Consejo de 14 de diciembre de 2016 relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos.
- [17] Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

- [18] Directiva 2001/80/CE del Parlamento Europeo y del Consejo 23 de octubre de 2001 sobre limitación de emisiones a la atmósfera de determinados agentes contaminantes procedentes de grandes instalaciones de combustión.
- [19] Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de noviembre de 2010 sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación).
- [20] Directiva 94/63/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de diciembre de 1994 sobre el control de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio.
- [21] Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11 de marzo de 1999 relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones.
- [22] G.P. Alejandrina, G.F.I. Anselmo, S.G. Benjamín, F.H. Pilar, G.M.R. María, B.Y.J. Carlos, P.P.J. Ángel, N.P. Reyes, D.A.J. Senén, Contaminación atmosférica, UNED, Madrid, España, 2012.
- [23] European Environment Agency, National emissions reported to the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP Convention), Copenhagen, Dinamarca, 2013.
- [24] D.C. Allport, D.S. Gilbert, S.M. Outterside, MDI and TDI: Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide, John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, 2003.
- [25] U.N.E.C. Europe, Protocol to the 1979 convention on long-range transboundary air pollution concerning the control of emissions of volatile organic compounds or their transboundary fluxes, ECE/EB AIR/30, Ginebra, Suiza, 1991.
- [26] C.W. Spicer, S.M. Gordon, T.J. Kelly, M.W. Holdren, R. Mukund, Hazardous Air Pollutant Handbook: Measurements, Properties, and Fate in Ambient Air, CRC Press, Florida, Estados Unidos, 2002.
- [27] A. Guenther, P. Zimmerman, M. Wildermuth, Atmos. Environ. 28 (1994) 1197-1210.
- [28] S.D. Piccot, J.J. Watson, J.W. Jones, J Geophys. Res. 97 (1992) 9897-9912.
- [29] F.I. Khan, A. Kr. Ghoshal, J Loss Prevent. Proc. 13 (2000) 527-545.
- [30] H. Guo, S.C. Lee, L.Y. Chan, W.M. Li, Environ. Res. 94 (2004) 57-66.
- [31] R. Volkamer, J.L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L.T. Molina, D.R. Worsnop, M.J.C.L. Molina, Geophys. Res. Lett. 33 (2006) L17811.
- [32] B.S. Lollar, Environmental Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, Países Bajos, 2005.
- [33] C. Baird, Química ambiental, Reverté, Barcelona, España, 2001.
- [34] W.R. Peterson, Formulación y nomenclatura química orgánica: según la normativa IUPAC, EUNIBAR, Barcelona, España, 1995.

- [35] J.M. Stellman, O. International Labour, Encyclopaedia of Occupational Health and Safety: Guides, indexes, directory, International Labour Office, Ginebra, Suiza, 1998.
- [36] N.R.C.C. Aldehydes, A.L.S.C. Aldehydes, Formaldehyde and Other Aldehydes, National Academy Press, Washington D. C., Estados Unidos, 1981.
- [37] ATSDR, Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, Reseña Toxicológica de los Diclorobencenos Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública., Atlanta, Estados Unidos, 2006.
- [38] F. Ullmann, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, Michigan, Estados Unidos, 2003.
- [39] M.S. Calvo, Tratado de la contaminación atmosférica: problemas, tratamiento y gestión, Mundi-Prensa, Madrid, España, 2002.
- [40] M.G. Ríos, Riesgos Ambientales En La Industria, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, España, 2006.
- [41] N.R.C.C. Toxicology, U.S.C.P.S. Commission, Formaldehyde: An Assessment of Its Health Effects, National Academy of Sciences, Whashington, Estados Unidos, 1980.
- [42] P. Patnaik, A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances, Wiley, Nueva Jersey, Estados Unidos, 2007.
- [43] D.G. Barceloux, J. Rosenberg, S. United States. Agency for Toxic, R. Disease, A. DeLima, Trichloroethylene Toxicity, U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Michigan, Estados Unidos, 1992.
- [44] C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, Waste manage 13 (1993) 361-377.
- [45] W.H. Glaze, Environ. Sci. Technol. 21 (1987) 224-230.
- [46] M.A. Blesa, B. Sánchez, Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, CIEMAT, Madrid, España, 2004.
- [47] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Chem. Rev. 93 (1993) 671-698.
- [48] X. Domènech, Jardim, W.F., Litter, M., Colección de documentos CIEMAT, CIEMAT, Madrid, España, 2004.
- [49] J.M. Herrmann, Catal. Today 53 (1999) 115-129.
- [50] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33-177.
- [51] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37-38.
- [52] C. Renz, Helv. Chim. Acta 4 (1921) 961-968.
- [53] I.S. McLintock, M. Ritchie, Transactions of the Faraday Society 61 (1965) 1007-1016.
- [54] J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega, P. Pichat, J. Catal. 60 (1979) 369-377.
- [55] P. Pichat, J.M. Herrmann, J. Disdier, H. Courbon, M.N. Mozzanega, Nouv. J. Chim. 5 (1981) 627-636.
- [56] Isi Web of Knowledge, término de búsqueda "Heterogeneous photocatalysis" en el campo Topic, Consultado el 01/02/2017.
- [57] K. Nakata, A. Fujishima, J. Photochem. Photobiol. C 13 (2012) 169-189.

- [58] S. Sun, J. Ding, J. Bao, C. Gao, Z. Qi, C. Li, *Catal. Lett.* 137 (2010) 239-246.
- [59] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, D.M. Wiles, *Appl. Catal. B* 125 (2012) 331-349.
- [60] F. Ghetti, G. Checcucci, J.F. Bornman, *Environmental UV Radiation: Impact on Ecosystems and Human Health and Predictive Models: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Environmental UV Radiation: Impact on Ecosystems and Human Health and Predictive Models* Pisa, Italy, June 2001, Springer, Dordrecht, Países Bajos, 2006.
- [61] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1-59.
- [62] J. Blanco, S. Malato, *Solar detoxification*, Unesco Publishing, Almería, 2003.
- [63] J. Blanco Gálvez, Malato Rodríguez, S., Peral, J., Sánchez, B., Cardona, A.I., *Colección de documentos CIEMAT* (2004).
- [64] J.A. Herron, J. Kim, A.A. Upadhye, G.W. Huber, C.T. Maravelias, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 126-157.
- [65] X. Lu, S. Xie, H. Yang, Y. Tong, H. Ji, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7581-7593.
- [66] J. Rodríguez, R.J. Candal, J. Solís, W. Estrada, M.A. Blesa, in: *UNSAM (Ed.), Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*, Buenos Aires, Argentina, 2005.
- [67] D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1999-2011.
- [68] M. Anpo, P.V. Kamat, *Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based Materials*, Springer Nueva York, Estados Unidos, 2010.
- [69] F. Fresno, R. Portela, S. Suarez, J.M. Coronado, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 2863-2884.
- [70] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* 1 (2000) 1-21.
- [71] A. Mills, S.-K. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A* 152 (2002) 233-247.
- [72] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53-229.
- [73] A.L. Linsebigler, L. Guangquan, J.T.J. Yates, *Chem.Rev.* 95 (1995) 735-758.
- [74] M.D. Hernández-Alonso, *Tesis Docotral, Relación entre estructura y actividad fotocatalítica en TiO₂ nanocristalino modificado con Zr*, Departamento de Química Física Aplicada, Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias, Madrid, España, 2006.
- [75] B. Sánchez, Cardona, Ana Isabel, Peral, José, Litter, Marta I., *Purificación de Gases por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte*, CIEMAT, Madrid, España, 2004.
- [76] D.P. Macwan, P.N. Dave, S. Chaturvedi, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 3669-3686.
- [77] Y.-C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, *ChemPhysChem* 11 (2010) 2698-2713.
- [78] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515-582.

- [79] G. Mele, R.D. Sole, G. Vasapollo, G. Marci, E. García-López, L. Palmisano, J.M. Coronado, M.D. Hernández-Alonso, C. Malitesta, M.R. Guascito, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12347-12352.
- [80] F. Amano, O.-O. Prieto-Mahaney, Y. Terada, T. Yasumoto, T. Shibayama, B. Ohtani, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2601-2603.
- [81] M. Janczarek, E. Kowalska, B. Ohtani, *Chem. Eng. J.* 289 (2016) 502-512.
- [82] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *New J. Chem.* 26 (2002) 1167-1170.
- [83] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3062-3069.
- [84] V.M. Menéndez-Flores, M. Nakamura, T. Kida, Z. Jin, N. Murakami, T. Ohno, *Appl. Catal. A* 406 (2011) 119-123.
- [85] M.A. Lovette, A.R. Browning, D.W. Griffin, J.P. Sizemore, R.C. Snyder, M.F. Doherty, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 9812-9833.
- [86] E. Grabowska, M. Diak, M. Marchelek, A. Zaleska, *Appl. Catal. B* 156-157 (2014) 213-235.
- [87] F. Amano, T. Yasumoto, O.O.P. Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, Y. Terada, B. Ohtani, *Top. Catal.* 53 (2010) 455-461.
- [88] H. Yoneyama, T. Torimoto, *Catal. Today* 58 (2000) 133-140.
- [89] T. Torimoto, S. Ito, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1275-1281.
- [90] S. Suárez, J.M. Coronado, R. Portela, J.C. Martín, M. Yates, P. Ávila, B. Sánchez, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5892-5896.
- [91] N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9986-9991.
- [92] N. Takeda, M. Ohtani, T. Torimoto, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2644-2649.
- [93] S. Suarez, in: J.M. Coronado, F. Fresno, M.D. Hernandez-Alonso, R. Portela, *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, Londres, Inglaterra, 2013.
- [94] G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 209-219.
- [95] J.W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, G. Rutledge and Sons, Londres, Inglaterra, 1932.
- [96] A. Cronstedt, Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas zeolites, *Akad. Handb, Estocolmo, Suecia*, 1756.
- [97] M.E. Davis, *Acc. Chem. Res.* 26 (1993) 111-115.
- [98] J.E. Naber, K.P. de Jong, W.H.J. Stork, H.P.C.E. Kuipers, M.F.M. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 2197-2219.
- [99] F. Schwochow, L. Puppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 620-628.

- [100] D.W. Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use, Wiley, Londres, Inglaterra, 1973.
- [101] W.M. Meier, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworths, Londres, Inglaterra, 1992.
- [102] A. Tiwari, S. Titinchi, Advanced Catalytic Materials, Wiley, Nueva Jersey, Estados Unidos, 2015.
- [103] R.M. Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press, Londres, Inglaterra, 1978.
- [104] C.E. Hersh, Molecular sieves, Reinhold publishing Corporation, Nueva York, Estados Unidos, 1961.
- [105] H.S. Sherry, J. Phys. Chem. 72 (1968) 4086-4094.
- [106] M.A. Keane, Microporous Mater. 3 (1994) 93-108.
- [107] A. Corma, J. Catal. 216 (2003) 298-312.
- [108] R.J. Tayade, R.G. Kulkarni, R.V. Jasra, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 369-376.
- [109] J. Weitkamp, Solid State Ionics 131 (2000) 175-188.
- [110] A. Corma, H. García, Chem. Commun. 13 (2004) 1443-1459.
- [111] H. García, H.D. Roth, Chem. Rev. 102 (2002) 3947-4008.
- [112] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier Science, Amsterdam, Países Bajos, 2007.
- [113] J.B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials, DeCagen, Szeged, Hungría, 1998.
- [114] S. Wang, Y. Peng, Chem. Eng. J. 156 (2010) 11-24.
- [115] C.S. Cundy, P.A. Cox, Microporous Mesoporous Mater. 82 (2005) 1-78.
- [116] E.M. Flanigen, E.M.F. H. van Bekkum, J.C. Jansen, Stud. Surf. Sci. Catal. Volume 58 (1991) 13-34.
- [117] A. Albini, S. Protti, Paradigms in Green Chemistry and Technology, Springer International Publishing, Nueva York, Estados Unidos, 2015.
- [118] H.K. Beyer, Post-Synthesis Modification I, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Alemania, 2002, pp. 203-255.
- [119] R.E. Ballmoos, D.H. Harris, J.S. Magee, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley, Weinheim, Alemania, 1997.
- [120] P. Bosch, P.B. Giral, I. Schifter, La Zeolita, Fondo de Cultura Economica USA, Ciudad de México, México, 1995.
- [121] E.N. Coker, J.C. Jansen, Approaches for the synthesis of ultra-large and ultrasmall zeolite crystals-Molecular Sieves Science and Technology Springer, Berlin, Alemania, 1998.
- [122] R.J. Argauer, G.R. Landolt, US Patent, 1972.
- [123] K.G. Strohmaier, Zeolites and Catalysis, Wiley, Nueva York, Estados Unidos, 2010.
- [124] Y. Kuwahara, H. Yamashita, J. Mater. Chem. 21 (2011) 2407-2416

- [125] K.V. Subba Rao, B. Srinivas, M. Subrahmanyam, *Catal. Lett.* 90 (2003) 95-102.
- [126] S.G. Zhang, S. Higashimoto, H. Yamashita, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5590-5594.
- [127] G. Čík, S. Priesolová, H. Bujdaková, F. Šeršeň, T. Potheöová, J. Kristín, *Chemosphere* 63 (2006) 1419-1426.
- [128] K.D. Dubois, A. Petushkov, E. Garcia Cardona, S.C. Larsen, G. Li, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 486-492.
- [129] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3115-3121.
- [130] F. Haque, E. Vaisman, C.H. Langford, A. Kantzas, *J. Photochem. Photobiol. A* 169 (2005) 21-27.
- [131] S. Zhang, N. Fujii, Y. Nosaka, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 129 (1998) 219-224.
- [132] M. Matsuoka, M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. C* 3 (2003) 225-252.
- [133] K. Hashimoto, K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami, Y. Kera, *Appl. Catal. B* 30 (2001) 429-436.
- [134] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11501-11507.
- [135] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis, M. Che, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 16041-16044.
- [136] H. Chen, A. Matsumoto, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, *Colloid Surface A* 157 (1999) 295-305.
- [137] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, R. Yang, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 276-281.
- [138] M. Takeuchi, T. Kimura, M. Hidaka, D. Rakhmawaty, M. Anpo, *J. Catal.* 246 (2007) 235-240.
- [139] M. Takeuchi, M. Hidaka, M. Anpo, *J. Hazard. Mater.* 237-238 (2012) 133-139.
- [140] T. Kamegawa, R. Kido, D. Yamahana, H. Yamashita, *Microporous Mesoporous Mater.* 165 (2013) 142-147.
- [141] M. Takeuchi, J. Deguchi, M. Hidaka, S. Sakai, K. Woo, P.-P. Choi, J.-K. Park, M. Anpo, *Appl. Catal. B* 89 (2009) 406-410.
- [142] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82-86.
- [143] H. Haick, Y. Paz, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3045-3051.
- [144] Rowan Leary, A. Westwood, *Carbon* 49 (2011) 741-772.
- [145] A.D. Paola, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano, *J. Hazard. Mater.* 211-212 (2012) 3-29.
- [146] C.C. Mao, H.S. Weng, *Chem. Eng. J.* 155 (2009) 744-749.
- [147] F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159-175.
- [148] L.W. Zhang, H.B. Fu, Y.F. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2180-2189.
- [149] H. Uchida, S. Itoh, H. Yoneyama, *Chem. Lett.* 22 (1993) 1995-1998.
- [150] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 281-291.
- [151] J.A.M. Díaz, *El Carbón en la Vida Cotidiana: De la Pintura Rupestre Al Ascensor Espacial*, J. Angel Menéndez Díaz, 2012.

- [152] H. Danús, S. Vera, Carbón. Protagonista del presente, pasado y futuro, RIL Editores, Santiago de Chile, Chile, 2010.
- [153] J.M. Martín Martínez, Adsorción física de gases y vapores por carbones, Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante, España, 1990.
- [154] S.L. Suib, New and Future Developments in Catalysis: Hybrid Materials, Composites, and Organocatalysts, Elsevier Science, Amsterdam, Países Bajos, 2013.
- [155] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, Active carbon, Marcel Dekker, Nueva York, Estados Unidos, 1998.
- [156] H. Marsh, F.R. Reinoso, Activated Carbon, Elsevier Science, Amsterdam, Países Bajos, 2006.
- [157] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Renew. Sust. Energ. Rev. 11 (2007) 1966-2005.
- [158] M. Kruk, Z. Li, M. Jaroniec, W.R. Betz, Langmuir 15 (1999) 1435-1441.
- [159] W. Gao, Y. Wan, Y. Dou, D. Zhao, Adv. Energy Mater. 1 (2011) 115-123.
- [160] J.C. Colmenares, P. Lisowski, D. Lomot, RSC Advances 3 (2013) 20186-20192.
- [161] R. Leary, A. Westwood, Carbon 49 (2011) 741-772.
- [162] J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Nano Lett. 6 (2006) 24-28.
- [163] B. Ahmmad, K. Kanomata, F. Hirose, WASET 8 (2014) 24-29.
- [164] V. Krishna, S. Pumprueg, S.H. Lee, J. Zhao, W. Sigmund, B. Koopman, B.M. Moudgil, Process Saf. Environ. Prot. 83 (2005) 393-397.
- [165] S.-H. Lee, S. Pumprueg, B. Moudgil, W. Sigmund, Colloid Surf. B-Biointerfaces 40 (2005) 93-98.
- [166] J. Low, B. Cheng, J. Yu, M. Jaroniec, Energy Storage Mat. 3 (2016) 24-35.
- [167] C.-Y. Kuo, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 239-244.
- [168] S. Mu, Y. Long, S.-Z. Kang, J. Mu, Catal. Commun. 11 (2010) 741-744.
- [169] C.H. Ao, S.C. Lee, J. Photochem. Photobiol. A 161 (2004) 131-140.
- [170] J. Matos, E. García-López, L. Palmisano, A. García, G. Marci, Appl. Catal. B 99 (2010) 170-180.
- [171] S. Horikoshi, S. Sakamoto, N. Serpone, Appl. Catal. B 140-141 (2013) 646-651.
- [172] F. Shiraishi, S. Yamaguchi, Y. Ohbuchi, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 929-934.
- [173] H.H. Salih, G.A. Sorial, C.L. Patterson, R. Sinha, E.R. Krishnan, Water Air Soil Pollut. 223 (2012) 2837-2847.
- [174] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science 293 (2001) 269-271.
- [175] M.D. Hernandez-Alonso, F. Fresno, S. Suarez, J.M. Coronado, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 1231-1257.
- [176] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, Appl. Catal. A 210 (2001) 181-191.
- [177] R. Abe, H. Takami, K. Murakami, B. Ohtani, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 7780-7781.
- [178] J. Kim, C.W. Lee, W. Choi, Environ. Sci. Technol 44 (2010) 6849-6854.
- [179] N. Asim, M. Badeiei, K. Ghoreishi, N. Ludin, M.R. Faraji, Adv. Fluid Mech. Ser. (2012) 110-116.

- [180] M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, *Catal. Commun.* 11 (2010) 768–772.
- [181] M. Qamar, Z.H. Yamani, M.A. Gondal, K. Alhooshani, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1748-1754.
- [182] É. Karácsonyi, L. Baia, A. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L.C. Pop, G. Kovács, V. Coşoveanu, A. Vulpoi, S. Simon, Z. Pap, *Catal. Today* 208 (2013) 19-27.
- [183] A. Murata, N. Oka, S. Nakamura, Y. Shigesato, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 1-5.
- [184] S. Zhao, D. Su, J. Che, B. Jiang, A. Orlov, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3354-3357.
- [185] M. Takeuchi, H. Yamagawa, M. Matsuoka, M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.* 31 (2014) 23-40.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo, se describen los materiales y métodos de síntesis empleados en la preparación de los diferentes fotocatalizadores híbridos basados en un adsorbente y un semiconductor. Igualmente, se detallan las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades físico-químicas de los materiales que han permitido explicar los resultados de fotoactividad. Por último, se exponen los sistemas experimentales utilizados para los ensayos de actividad fotocatalítica y para realizar las medidas de adsorción.

2.1 PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

Los fotocatalizadores sintetizados en esta memoria, se han preparado a partir de un adsorbente y un semiconductor. Para ello, se han seleccionado dos tipos de adsorbentes comerciales de distinta naturaleza: zeolitas y carbones. Como semiconductor, se ha seleccionado el TiO_2 en diferentes estructuras cristalinas y morfologías. Así, se han utilizado tres tipos de óxidos de titanio diferentes: nanopartículas de óxido de titanio preparadas por el método sol-gel, óxido de titanio comercial en polvo y partículas de óxido de titanio decaédricas. La incorporación del óxido de titanio al adsorbente se ha realizado mediante impregnación húmeda incipiente, mezcla mecánica y liofilización. En el caso de los fotocatalizadores activos en la región del espectro visible se ha seleccionado el $\text{WO}_3\text{-Pt}$. La deposición de nanopartículas de Pt sobre el WO_3 se ha llevado a cabo mediante el método de fotodeposición, incorporando este a las zeolitas mediante la técnica de liofilización.

2.1.1 Materiales seleccionados

Como adsorbentes para la preparación de los sistemas híbridos, se han seleccionado zeolitas comerciales con diferente estructura, dos zeolitas Y con estructura FAU y tres ZSM-5 con estructura MFI y distinta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. En cuanto a los carbones, se han seleccionado carbones comerciales, tres de ellos grafitizados mesoporosos y un carbón activado. Las características generales de los diferentes materiales seleccionados se detallan a continuación.

2.1.1.1 Zeolitas

Se han seleccionado zeolitas Y con diferente relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 5 y 80, así como zeolitas ZSM-5 con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 23-280. Todas las zeolitas fueron adquiridas en la empresa *Zeolyst*. La nomenclatura utilizada para las zeolitas ha sido Z_x , donde “Z” indica la naturaleza de la zeolita y “x” (1-5) designa el tipo de zeolita siendo 1-2 las correspondientes a las zeolitas Y y 3-5 las referentes a las ZSM-5. En la Tabla 2. 1 se muestran las principales propiedades de las zeolitas facilitadas por *Zeolyst*.

Tabla 2. 1. Datos comerciales de las zeolitas.

Nomenclatura	Código comercial	Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Catión nominal	Na_2O , %	Área superficial, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
<i>Zeolitas Y</i>					
Z1	CBV600	5	Hidrógeno	0,20	660
Z2	CBV780	80	Hidrógeno	0,03	780
<i>ZSM-5</i>					
Z3	CBV2314	23	Amonio	0,05	425
Z4	CBV8014	80	Amonio	0,05	425
Z5	CBV28014	280	Amonio	0,05	400

2.1.1.2 Carbones

Para este trabajo se han seleccionado tres carbones grafitizados mesoporosos con distinto grado de hidrofilia (*Sigma Aldrich*) y un carbón activado como referencia de material microporoso de alta superficie específica (*Norit*). En esta tesis doctoral los carbones grafitizados mesoporosos se han denominado con Cx, donde “C” designa la naturaleza del adsorbente y “x” indica el tipo de carbón (1-3). El carbón activado se ha denominado como AC para diferenciarlo del resto. El C1 se trata de un carbón grafitizado mesoporoso de área moderada. El C2 y C3 son los carbones denominados Starbons-300 y 800 respectivamente, en referencia a las temperaturas seleccionadas para el tratamiento térmico de estos adsorbentes durante el proceso de síntesis. Estos carbones se han seleccionado por su naturaleza mesoporosa y diferentes propiedades hidrófobas. Las características proporcionadas por los proveedores aparecen en Tabla 2. 2.

Tabla 2. 2. Datos comerciales de los carbones.

Nomenclatura	Código comercial	Tipo	Volumen mesoporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Área superficial, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
C1	699624	Carbón mesoporoso grafitizado (GMC)	0,25	50-100
C2	702110	Starbon-300 hidrófilo	0,20	> 50
C3	702102	Starbon-800 hidrófobo	0,40-0,70	> 500
AC	97876	Carbón activado de madera	-	1.400

2.1.1.3 Óxido de titanio comercial

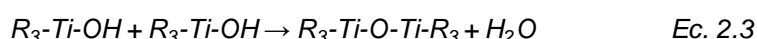
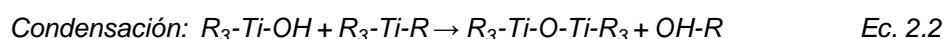
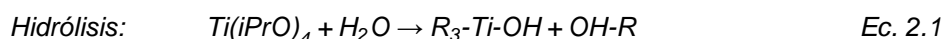
Se ha empleado óxido de titanio comercial en polvo *Millenium G5* (Ti-G5), un polvo ultra fino de alta área superficial. Este óxido está compuesto por cristales de TiO_2 anatasa y bajo contenido en sulfato, sodio, potasio y hierro. Las principales propiedades de este material proporcionadas por el proveedor aparecen en la Tabla 2. 3.

Tabla 2. 3. Datos comerciales del Ti-G5.

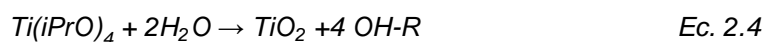
Óxido de titanio comercial TiO_2 -G5	
Forma cristalina	anatasa
Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	370
pH (al 10 % en suspensión acuosa)	$\approx 7,0$
SO_4^{2-} (% peso)	$\approx 0,6$

2.1.1.4 Titanio sol-gel

La síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) se ha llevado a cabo mediante el método sol-gel [1]. En un proceso típico sol-gel con isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{iPrO})_4$), el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal, o sol [2]:



Controlando las condiciones de hidrólisis y condensación se puede obtener un sol de TiO_2 con las características deseadas:



Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy rápidas y dan lugar a flóculos. Para evitar la formación de estos agregados se pueden añadir ácidos o bases que garanticen altas cargas superficiales en las partículas. De esta manera tiene lugar la peptización, proceso mediante el cual un precipitado se transforma en una suspensión coloidal estable o sol.

La preparación del sol de óxido de titanio de esta memoria se ha realizado siguiendo el método propuesto por Sirisuk et al. empleando como precursor el isopropóxido de titanio (TIP) y realizando la peptización mediante adición de ácido nítrico [3]. El sol de TiO_2 se ha sintetizado añadiendo isopropóxido de titanio (97 % de *Sigma Aldrich*) a una solución acuosa de HNO_3 con

una relación en volumen de 900:6,5:74 ($\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{TIP}$). La solución resultante se ha mantenido en agitación durante 72 horas a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta completar la peptización. Finalmente, se ha llevado a cabo el proceso de diálisis del sol utilizando membranas de celulosa hasta alcanzar un pH de 2,8. Durante el proceso de diálisis, el sol intercambia protones con el agua a través de la membrana disminuyendo su acidez y aumentando su transparencia. Además, el xerogel (Ti-Xg) obtenido de la evaporación del sol a temperatura ambiente y calcinado a 350 o 500 °C durante 180 minutos, se ha utilizado como referencia para los estudios de caracterización y actividad fotocatalítica.

2.1.1.5 Partículas decaédricas de óxido de titanio anatasa (DAPs)

Las partículas decaédricas de óxido de titanio anatasa (Ti-DAP), pueden prepararse a través de reacciones hidrotermales utilizando especies de flúor como agentes controladores de forma [4-6]. El inconveniente de este método es la fuerte adsorción de los agentes controladores de forma en la superficie de las partículas sintetizadas, lo que afecta a la eficiencia fotocatalítica [7]. Para poder sintetizar cristales anatasa de TiO_2 con el conjunto de planos $\{0\ 0\ 1\}$ sin utilizar compuestos que contengan flúor, el crecimiento del cristal debe llevarse a cabo en un régimen controlado cinéticamente en condiciones de no equilibrio. Estas condiciones pueden conseguirse realizando la síntesis a alta temperatura mediante procesos de calentamiento y enfriamiento rápidos durante la reacción en fase gaseosa [8].

Las partículas decaédricas de TiO_2 anatasa utilizadas en esta memoria, se han sintetizado en fase gas utilizando cloruro de titanio (TiCl_4) como precursor de TiO_2 en un reactor tubular de cuarzo. El sistema experimental aparece representado en la Figura 2. 1.

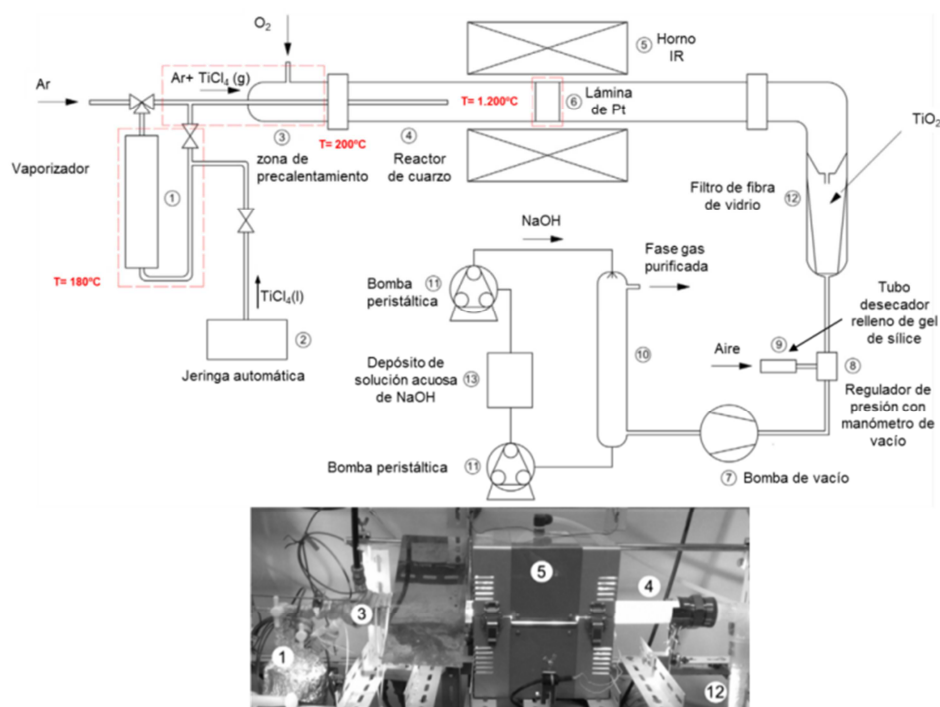


Figura 2. 1. Sistema experimental para la preparación del Ti-DAP [9].

El TiCl_4 ($2,5 \text{ ml h}^{-1}$ durante 3 h) se introduce en un evaporador en atmósfera de argón (75 ml min^{-1} , $180 \text{ }^\circ\text{C}$), formándose el TiCl_4 -gas que fluye hasta un reactor tubular de cuarzo precalentado a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y por donde se introduce un flujo de oxígeno de 800 mL min^{-1} . La reacción de oxidación del TiCl_4 -gas, se produce en un horno infrarrojo que contiene una lámina de platino a $1.200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ec. 2. 5).



El cloro producido en la reacción se hace reaccionar con una disolución de NaOH en un reactor de lecho fijo relleno de cilindros de polimetilmetacrilato (PMMA).

Las partículas de Ti-DAP se recogen en un filtro de vidrio y se lavan con agua, con el fin de eliminar posibles restos procedentes de la síntesis. El proceso de lavado consiste en introducir la muestra de Ti-DAP en un matraz en el que se adicionan $33,3 \text{ mL}$ de agua desionizada, se sónica durante 5 minutos, después se centrifuga durante 25 minutos (1.000 r.p.m y $20 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura) y se elimina el agua sobrante de la parte superior del matraz. A continuación se agita la muestra, se tritura para que quede una mezcla homogénea y finalmente se liofiliza. El procesos de liofilización se realiza a vacío $P < 10 \text{ Pa}$ y a $T = -80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h en un equipo *EYELA Freeze Secador FDU-2100*.

La síntesis de Ti-DAP se ha realizado en el *Photocatalysis Research Division* del *Institute for Catalysis (Hokkaido University)*, dirigida por el Profesor B. Ohtani durante la estancia realizada en este centro en el año 2014.

2.1.2 Híbridos zeolita/ TiO_2

La incorporación de óxido de titanio en las zeolitas se ha llevado a cabo mediante tres métodos: impregnación húmeda incipiente utilizando TiO_2 sol, mezcla mecánica utilizando TiO_2 comercial y liofilización utilizando Ti-DAP.

2.1.2.1 Híbridos zeolita/ TiO_2 preparados por impregnación húmeda incipiente

El método de preparación de impregnación húmeda incipiente, es un procedimiento que consiste en adicionar un volumen de solución que contiene el óxido deseado o el precursor del mismo correspondiente al volumen de poros del material. En este método de síntesis, la solución es embebida por los poros del soporte debido a las fuerzas capilares. Posteriormente se seca para eliminar el agua retenida en los poros [10]. En este estudio se han utilizado nanopartículas de óxido de titanio preparadas por el método sol-gel, como se ha descrito en el apartado 2.1.1.4. El contenido de TiO_2 incorporado en las muestras, se ha calculado para obtener un porcentaje entre el 4-16 % peso. Para realizar este cálculo, se ha tenido en cuenta

la masa de titanio correspondiente al volumen incorporado del sol de TiO_2 y la porosidad de la zeolita. Además, la incorporación de sol de TiO_2 se ha realizado en varias etapas, dependiendo del volumen de poros del adsorbente. Después de cada impregnación la muestra se ha secado a 100 °C durante 1 hora. Una vez incorporada la cantidad de TiO_2 deseada a las muestras, se han tratado térmicamente a 500 °C durante 3 horas.

2.1.2.2 Híbridos zeolita/ TiO_2 preparados por mezcla mecánica

El método de mezcla mecánica es un proceso de síntesis sencillo y económicamente ventajoso, que consiste en mezclar dos o más materiales para dar lugar a una sustancia consistente, donde ambas fases quedan homogéneamente distribuidas [11]. Presenta la ventaja de la posible incorporación de mayor porcentaje de óxido de titanio en la mezcla. Este método se ha seleccionado de acuerdo a resultados obtenidos previamente con conformados sepiolita/ TiO_2 . Para preparar los fotocatalizadores híbridos por este método, se han calculado las cantidades necesarias de zeolita y titanio para obtener el porcentaje en peso deseado final y se han mezclado en ácido nítrico hasta obtener una masa moldeable. Posteriormente, la mezcla se ha extruido en forma de cilindros. Finalmente, las muestras se han tratado térmicamente a 500 °C durante 3 horas. La cantidad de semiconductor incorporada se ha variado entre un 30-70 % peso.

2.1.2.3 Híbridos zeolita/DAP preparados por liofilización

La preparación de los híbridos zeolita/DAP por liofilización se ha realizado mediante la adición de 160 mg de Ti-DAP en una suspensión acuosa de 2 g de zeolita en 50 mL de agua destilada. Las muestras se han mantenido en agitación durante 2 horas a 1.000 r.p.m. Finalmente, los fotocatalizadores híbridos se han congelado en N_2 líquido (-196 °C) eliminando el agua mediante liofilización ($P < 10$ Pa, $T = -80$ °C, $t = 24$ h). El contenido final de Ti-DAP en todas las muestras zeolita/DAP ha correspondido a un 8 % peso.

2.1.3 Híbridos zeolita/ WO_3 -Pt

La incorporación de Pt sobre óxido de wolframio comercial se ha realizado mediante la técnica de fotodeposición. Para ello se ha utilizado WO_3 comercial (*Kojundo Chemical Laboratory* con un 99,9 %) y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Wako* 99,9 %). Para realizar la preparación se han mezclado 500 mg de WO_3 en una suspensión de metanol y agua al 5 % volumen. El metanol se ha utilizado como donador de electrones. Después, se ha añadido una disolución acuosa de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La cantidad de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se ha calculado para obtener un porcentaje final de Pt en el WO_3 de un 0,5 % peso. La mezcla se ha irradiado durante 1 hora con una lámpara de mercurio de alta presión de 400 W ($\lambda > 290$ nm) en agitación constante a 1.000 r.p.m., en

atmosfera de argón y a 25 °C utilizando un baño termostatzado. A continuación la suspensión se ha centrifugado y lavado varias veces con metanol y agua destilada. Finalmente, la muestra en polvo de WO₃-Pt se ha secado a 100 °C durante una noche. En la Figura 2. 2 se representa un esquema del método de preparación.

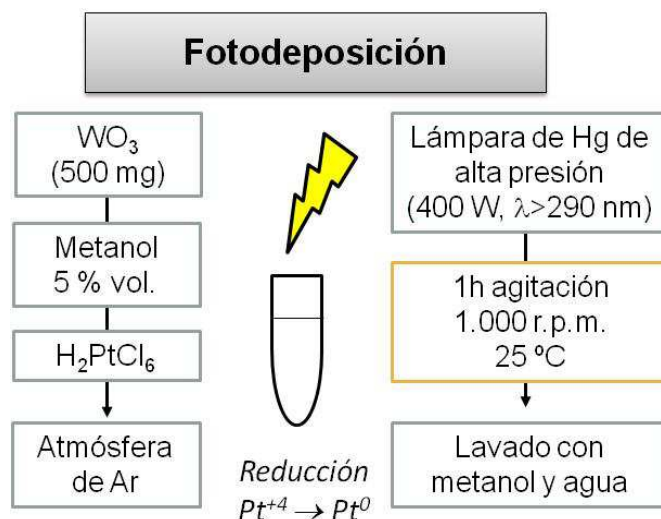


Figura 2. 2. Esquema de la preparación de WO₃-Pt por el método de fotodeposición.

Los híbridos zeolita/WO₃-Pt se han preparado mediante el método de liofilización explicado anteriormente. En este caso se han añadido 160 mg de partículas de WO₃-Pt en una disolución acuosa con 2 g de zeolita y 50 mL de agua destilada. Tras 2 h de agitación a 1.000 r.p.m., se ha congelado como se ha explicado en el apartado 2.1.1.5. El contenido final de WO₃-Pt en todos los sistemas zeolita/ WO₃-Pt se ha fijado en un 8 % peso.

La preparación estos fotocatalizadores se ha realizado durante la estancia en *Institute for Catalysis (Hokkaido University)*.

2.1.4 Híbridos carbón/TiO₂

Siguiendo la misma estrategia que se ha establecido para los sistemas zeolita:TiO₂, se han preparado dos series de fotocatalizadores basados en carbón:TiO₂ mediante el método de impregnación húmeda incipiente y el método de mezcla mecánica.

2.1.4.1 Híbridos carbón/TiO₂ preparados por impregnación húmeda incipiente

Se han sintetizado fotocatalizadores híbridos carbón/TiO₂ mediante impregnación húmeda incipiente, que como se ha explicado anteriormente, consiste en adicionar un volumen determinado de sol de TiO₂ en una cantidad de adsorbente, en este caso carbón. La cantidad

de sol de TiO_2 añadida al carbón, dependerá de la porosidad del carbón variando en cada caso. De esta forma se han preparado sistemas con un contenido en TiO_2 entre el 4-16 % peso. Finalmente las muestras impregnadas se han tratado térmicamente a diferentes temperaturas de acuerdo con el análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA): en el caso del C1 y C3 se han tratado a 350 °C durante 3 horas y en el caso de C2 y AC a 200 °C durante 3 horas.

2.1.4.2 Híbridos carbón/ TiO_2 preparados por mezcla mecánica

Asimismo, se han preparado muestras carbón/ TiO_2 por el método de mezcla mecánica, adicionando la masa de carbón y TiO_2 comercial necesarias para alcanzar los porcentajes en peso deseados de cada componente en ácido nítrico. Después, se han formado extruidos cilíndricos con las mezclas y se han tratado térmicamente conforme a su estabilidad térmica. El contenido en TiO_2 se ha variado entre el 30-70 % peso.

2.1.5 Nomenclatura

Con el fin de facilitar el seguimiento de los resultados obtenidos en este estudio, las muestras sintetizadas se han nombrado teniendo en cuenta el adsorbente empleado, el semiconductor utilizado, el método de síntesis y el contenido de semiconductor incorporado. Las muestras se han denominado de acuerdo a la siguiente nomenclatura:

$$A_xB_y$$

Ec. 2. 6

donde “A” indica el adsorbente, siendo “Z” zeolita, “C” carbón y “AC” carbón activado; “x” determina el tipo de zeolita o carbón siguiendo la nomenclatura establecida en los apartados anteriores; “B” representa el método de preparación empleado siendo “I” el método de impregnación húmeda incipiente y “M” el método de mezcla mecánica; “y” corresponde el porcentaje de fotocatalizador incluido en la muestra final. Por otro lado, los diferentes materiales tratados térmicamente se han denominado haciendo referencia a la naturaleza del material, seguido de la temperatura de tratamiento térmico.

En el caso de las muestras que no han sido tratadas térmicamente se ha indicado con las iniciales en inglés de temperatura ambiente *rt* (*room temperature*).

En la Tabla 2. 4 aparece la nomenclatura que se ha utilizado para expresar el contenido de TiO_2 en las muestras preparadas por el método de impregnación húmeda incipiente.

Tabla 2. 4. Nomenclatura para las muestras preparadas mediante impregnación húmeda incipiente (I).

Nomenclatura	TiO ₂ , %	Adsorbente, %
AxI2	4	96
AxI3	8	92
AxI4	16	86

De la misma manera, la Tabla 2. 5 recoge la nomenclatura empleada para designar el porcentaje en TiO₂ de las muestras preparadas por mezcla mecánica.

Tabla 2. 5. Nomenclatura para las muestras preparadas mediante mezcla mecánica (M).

Nomenclatura	TiO ₂ , %	Adsorbente, %
AxM1	30	70
AxM2	50	50
AxM3	70	30

Finalmente, las muestras zeolita/DAP y zeolita/WO₃-Pt con un contenido en peso del 8 % han dado lugar a la serie Zx/DAP y Zx/ WO₃-Pt, donde “x” indica el tipo de zeolita (1-5).

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Todos los materiales que se han utilizado en este trabajo, han sido caracterizados mediante diferentes técnicas con el objetivo de determinar las propiedades físico-químicas de los semiconductores, adsorbentes y fotocatalizadores híbridos sintetizados. De esta manera, se trata de relacionar dichas propiedades con la eficiencia fotocatalítica que se ha observado en la degradación de los dos contaminantes modelo seleccionados: HCHO y C₂HCl₃.

En la Tabla 2. 6 se muestra un resumen de las técnicas de caracterización que se han empleado a lo largo de esta memoria, las siglas de estas técnicas en inglés, así como la información proporcionada por cada una de ellas. Estas técnicas se han denominado con las siglas en inglés, ya que en muchos casos es la terminología más utilizada.

Tabla 2. 6. Técnicas de caracterización empleadas.

Técnica	Siglas	Propiedades
Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	ICP-MS	Composición química
Fluorescencia de rayos X	XRF	Composición química
Análisis termogravimétrico y térmico diferencial	TGA-DTA	Estabilidad térmica
Difracción de rayos X	XRD	Estructura cristalina
Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	-	Propiedades texturales
Espectroscopia ultravioleta-visible	UV-Vis	Propiedades ópticas
Microscopía electrónica de barrido	SEM	Morfología, distribución de fases y composición química
Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	HRTEM	Estructura, morfología, dispersión, distribución de fases, grafitización
Ángulo de contacto	CA	Hidrofilia-hidrofobia
Migración electroforética	-	Punto isoelectrico y carga superficial
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	XPS	Identificación de elementos y estado de oxidación

2.2.1 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, a excepción de H, He, C, N, O, F, Ne, Cl, S, I, Br y gases nobles, en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (ng L^{-1} – mg L^{-1}) y con un límite de detección de partes por trillón (ppt o ng L^{-1}) para la mayoría de los elementos.

El fundamento de esta técnica se basa en la transformación de la muestra líquida en un fino aerosol, que es dirigido hacia una antorcha donde se genera un plasma de Ar cuya temperatura llega a alcanzar los 9.000 °C. La muestra es sometida a procesos tales como: desolvatación, vaporización, atomización e ionización. Los iones generados pasan al espectrómetro de masas a través de una interfase de acondicionamiento, donde son focalizados y dirigidos hacia el analizador, normalmente tipo cuadrupolo. En el analizador son separados según su relación masa/carga (m/z). Como la mayoría de ellos poseen carga positiva, pueden ser separados según su masa (isótopos).

Los análisis se han llevado a cabo en un espectrómetro *ICP-MS NexION 300XX* de Perkin-Elmer equipado con celda de colisión/reacción para eliminación de interferencias. La digestión de las muestras se ha llevado a cabo con soluciones ácidas y se ha completado la disgregación con un tratamiento en un horno microondas modelo *UltraWAVE de Milestone*.

Esta técnica se ha utilizado para el análisis de las muestras zeolita/ WO_3 -Pt y se han cuantificado los siguientes elementos: ^{27}Al , ^{28}Si , ^{56}Fe y ^{184}W y ^{195}Pt .

Los análisis realizados mediante esta técnica se han llevado a cabo en la Unidad de Análisis Elemental del Servicio Interdepartamental de Investigación de la Universidad Autónoma de Madrid (SIDI).

2.2.2 Fluorescencia de rayos X (XRF)

La fluorescencia de rayos-X es una técnica espectroscópica que permite realizar un análisis químico elemental. Esta técnica utiliza la emisión secundaria o fluorescente generada en una muestra cuando esta se excita con una fuente de radiación X. Así, la radiación incidente excita electrones de las capas internas del átomo. Los estados excitados son inestables y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, produciéndose saltos de electrones desde los niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía en forma de radiación cuya longitud de onda dependerá de la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición. La medida de la radiación emitida es la base de la técnica de fluorescencia de rayos-X. Además, la intensidad de dicha radiación está directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra [12].

El equipo que se ha utilizado para este análisis ha sido un espectrómetro PANanalytical Axios, equipado con un ánodo de rodio y una ventana frontal de 4 kW. El generador de rayos X ha operado a 20 kV y 50 mA para los elementos más ligeros (Na, Mg, Al, P y S) y a 50 kV y 20 mA para el resto de elementos.

Mediante esta técnica se ha determinado el contenido en: Na, Fe, Al y Si. Estos análisis se han realizado en el laboratorio de rayos X de la Unidad de Espectroscopia perteneciente a la División de Química del CIEMAT.

2.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X de muestras en polvo es una técnica muy útil para la caracterización estructural de materiales que presentan cierto grado de cristalinidad, ya que cada sustancia cristalina presenta un patrón único de difracción. El fundamento de esta técnica se basa en el hecho de que en un cristal los átomos están ordenados en las tres direcciones del espacio y la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. De esta manera se genera un patrón de interferencias (difracción) que contiene la información estructural del sólido. El cálculo de los espaciados interplanares

correspondientes a los principales picos de difracción detectados, se ha llevado a cabo aplicando la *Ley de Bragg*, según la Ec. 2. 7:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 2. 7}$$

siendo λ la longitud de onda de la fuente de rayos X, d la distancia interplanar, n un número entero que representa el orden de difracción y θ el ángulo al que aparece el máximo de difracción [13].

El difractograma de rayos X en polvo (PXRD) proporciona la variación de la intensidad de la difracción en función del ángulo 2θ . Con esta información es posible la identificación y cuantificación de las fases cristalinas, mediante la comparación de sus reflexiones principales con las obtenidas en muestras de referencia. Además, permite la determinación del tamaño del cristal y la simetría de la celda unidad. El tamaño medio de los cristales de TiO_2 se ha determinado mediante la *ecuación de Scherrer* (Ec. 2. 8) a partir de la anchura a mitad de la altura del pico de mayor intensidad:

$$\beta = \frac{K\lambda}{d_{hkl}\cos\theta} \quad \text{Ec. 2. 8}$$

en la que β es la anchura a media altura (FWHM) del pico seleccionado, K es un factor que depende de la morfología de la partícula y que generalmente toma el valor de 0,9 suponiendo la forma esférica de los cristales y d_{hkl} es la dimensión media de los cristales en la dirección normal a los planos hkl . Se debe seleccionar el pico de mayor intensidad del difractograma, siempre que no interfiera con otros teniendo en cuenta únicamente la componente $K_{\alpha 1}$ de la radiación ($\text{Cu-K}_{\alpha 1} = 0,15406 \text{ nm}$).

Los diagramas de difracción de rayos X se han registrado en un difractómetro de polvo modelo *PANalytical X'Pert PRO* con un detector rápido *X'Celerator* de 45 kV de tensión y 25 mA de corriente. La radiación incidente ha correspondido a la Cu-K_{α} de longitud de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, con filtro de níquel. Los espectros se han registrado en un rango entre $2\theta = 20\text{-}80^\circ$, a un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de acumulación de 50 segundos/paso. Los análisis realizados con este equipo se han llevado a cabo en la Unidad de Apoyo a la Investigación del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC).

La identificación de las especies cristalinas se ha realizado mediante el programa *X'Pert Highscore Plus*, mediante comparación de la posición e intensidad relativa del difractograma obtenido con los patrones experimentales registrados y publicados por la "*American Society for Testing and Materials*" (ASTM), en concreto con los difractogramas del "*International Centre for Diffraction Data*" (ICDD). Además, en el caso de las zeolitas, los difractogramas se han comparado utilizando los patrones de difracción de rayos X para zeolita en polvo proporcionados por la "*International Zeolite Association*" (IZA).

En el caso de las muestras Ti-DAP y zeolita/DAP, la estructura cristalina de las muestras se ha analizado mediante un difractómetro de rayos X Rigaku SmartLab utilizando

radiación Cu-K α operando a 60 kV y 50 mA, perteneciente al laboratorio del Profesor Ohtani del *Institute for Catalysis (Hokkaido University)*. El porcentaje de las fases cristalinas anatasa y rutilo de las muestras Ti-DAP se ha analizado utilizando un 20 % de NiO (0,050 g, *Wako Pure Chemical*) como patrón interno. Los difractogramas se han registrado entre 10-80° a velocidad de barrido de 1,0° min⁻¹ y un paso de 0,0°. Los difractogramas obtenidos se han analizado utilizando el software PDXL mediante el análisis *Rietveld RIETAN-FP*. Este programa realiza el refinamiento de la estructura cristalina mediante un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales. La base del *método de Rietveld* consiste en utilizar los datos del perfil de intensidad de cada reflexión en vez de su área integrada en el proceso de refinamiento, lo que permite extraer la máxima cantidad de información contenida en el diagrama de polvo [14].

2.2.4 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA-DTA)

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial es una técnica analítica que permite conocer los cambios de peso y los procesos exo-endotérmicos que experimenta una muestra en función de la temperatura. Esta técnica determina la estabilidad térmica, las pérdidas de agua, descomposiciones y transformaciones de fase, que tienen lugar en el sólido cuando es sometido a un tratamiento térmico [15].

La información obtenida mediante esta técnica ha permitido establecer la temperatura de calcinación óptima de los sistemas híbridos, para evitar transformaciones de fase asegurando la eliminación de los restos orgánicos o impurezas procedentes de la síntesis.

Los experimentos se han llevado a cabo en una termobalanza *Mettler Toledo* TGA/SDTA 851, con una atmósfera controlada. Las muestras se han calentado de 25 a 1.000 °C, con una velocidad de 10 °C min⁻¹ y un caudal de aire de 75 mL min⁻¹. Estos análisis se realizaron en el laboratorio del Grupo de Energía y Química Sostenible del Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP-CSIC).

2.2.5 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ proporcionan información sobre el área superficial y la estructura porosa de los materiales. Esta técnica se basa en los fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interfase entre el sólido objeto de estudio y el fluido que se adsorbe. Consiste en la adsorción de nitrógeno a la temperatura de condensación del nitrógeno líquido, -196 °C (77 K), sobre la superficie de la muestra. La información obtenida a partir del volumen adsorbido permite determinar el área superficial, la distribución porosa, el tamaño y volumen de poros en la muestra. Esta técnica permite determinar la microporosidad (poros < 2 nm) y mesoporosidad (poros 20-50 nm) de las muestras analizadas [16].

Para el análisis de área superficial se ha utilizado el método recomendado por la IUPAC, propuesto por *Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller* (BET) [17]. Este método relaciona el volumen de gas adsorbido a una determinada presión parcial con el volumen adsorbido en una monocapa (Ec. 2. 9):

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad \text{Ec. 2. 9}$$

donde P es la presión parcial de nitrógeno que se adsorbe, V es el volumen de gas adsorbido a la presión P , P_0 es la presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción, V_m el volumen de gas adsorbido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con el calor de adsorción. El área superficial BET se calcula a partir del valor de la monocapa V_m obtenido de la ecuación anterior, el área ocupada por una molécula de nitrógeno A_m ($0,162 \text{ nm}^2$), el volumen molar M , el número de Avogadro N y el peso de la muestra g (Ec. 2. 10):

$$S_g = \frac{V_m N A_m}{M g} \quad \text{Ec. 2. 10}$$

Para determinar la distribución de tamaño de poro se ha empleado el método basado en el modelo BJH de *Barrett, Joyner y Halenda*, que permite estimar el tamaño de poro a partir de las isotermas de adsorción [18]. En las zeolitas, el cálculo del volumen de microporos se ha llevado a cabo mediante un análisis en el rango de P/P_0 comprendido entre 0-0,1 utilizando el método *Horvath-Kawazoe* (H-K) y la aproximación para poros cilíndricos de *Saito-Foley* [19, 20]. En el caso de los carbones, se ha utilizado el método *Barret-Joyner-Halenda* (BJH) para el cálculo de mesoporos y el método *Density Functional Theory* (DFT) para los microporos. El volumen total de poros de los carbones, es por tanto la suma de los mesoporos y los microporos obtenidos por ambos métodos.

Las medidas se han llevado a cabo en un equipo *Micromeritics ASAP 2420* a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, desgasificando las muestras a $120\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$ y a presión $<1,33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ durante una noche. Los análisis de isotermas de adsorción-desorción de N_2 se han realizado en la Unidad de Apoyo a la Investigación del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC).

Las muestras de Ti-DAP y los sistemas zeolita/DAP, se han analizado en un equipo *Micromeritics ASAP 2020* a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, desgasificando las muestras a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ y a presión $<1,66 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ durante una noche, en el laboratorio de petrofísica de la Unidad de Geología Ambiental Aplicada del CIEMAT.

2.2.6 Microscopía electrónica

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. En esta técnica un

haz de electrones de alta energía se emplea para escanear la superficie de una muestra. Los electrones primarios interactúan con los átomos de la superficie de la muestra produciéndose un intercambio de energía que da lugar a la reflexión de electrones de alta energía por dispersión elástica. La emisión de electrones secundarios da lugar a la reflexión de electrones por la dispersión inelástica y emisión de radiación electromagnética. Los detectores especializados y los amplificadores electrónicos recogen y amplifican las señales, para producir una imagen de la superficie. Esta imagen consiste en un mapa de distribución de las variaciones de intensidad de las señales que se emiten desde la superficie escaneada. Una característica importante del SEM es su gran profundidad de campo, que genera una apariencia de tres dimensiones en las imágenes [21]. Esta técnica se ha utilizado para obtener información sobre la morfología y tamaño de las partículas y la distribución de los componentes de los sistemas bifuncionales.

Las imágenes presentadas en esta tesis han sido tomadas en un microscopio JEOL JSM-7600F a un voltaje de aceleración de 0,5 a 30 kV equipado con un detector INCA de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X. Las muestras se han preparado depositando una pequeña muestra en polvo sobre la superficie de un portamuestras de Cu recubierto por una lámina de grafito. Estos análisis se han realizado en el Centro Nacional de Microscopia Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (ICTS-CNME). Las muestras Ti-DAP y zeolita/DAP se han analizado en un microscopio JEOL JSM-7400F a 5 kV (*Hokkaido University*).

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

En la Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM) se irradia una muestra delgada con un haz de electrones. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y *Auger*, rayos X, etc. El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de la estructura y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una graduación entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente reflectados o difractados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una cámara de alta resolución (CCD) la cual puede lograr miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. Así se obtiene una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. Además, la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) permite determinar simultáneamente la presencia de un elemento y su cuantificación [22]. Esta

técnica se ha utilizado para determinar la morfología, estructura y espaciado en los materiales seleccionados en esta memoria.

Las imágenes de alta resolución (HRTEM) se han tomado en un microscopio JEOL-JEM-3000F con un voltaje de aceleración de 300 kV y con un cañón de electrones de emisión de campo tipo *Schottky*. Este equipo está provisto con una cámara CCD multibarrido (1 k x 1 k) para la adquisición digital de las imágenes y un portamuestras GATAN de doble inclinación y bajo fondo (Be). La resolución entre puntos es de 0,17 nm en modo TEM y 0,14 nm en modo STEM. Además está equipado con un sistema de microanálisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X OXFORD INCA.

Este microscopio ofrece además la posibilidad de acoplar un detector de Espectroscopia de Pérdida de Energía de Electrones (EELS), que registra la señal generada por procesos primarios de excitación electrónica inelástica mediante el análisis del espectro de energía de electrones de baja energía que inciden en la muestra y después son propagados. Esta técnica permite el estudio del movimiento vibracional de átomos y moléculas en la superficie o cercana a esta. Un espectro de EELS presenta la intensidad electrónica en función de la pérdida de energía (eV) y puede dividirse en varias regiones:

(a) Pico de pérdida cero representa los electrones difundidos elástica y cuasielásticamente sin pérdida de energía.

(b) La región de baja pérdida se extiende aproximadamente a lo largo de 50 eV tras el ZLP y representa las interacciones con los electrones débilmente enlazados de las capas más externas (plasmones y resonancia de los electrones de valencia).

(c) La región de alta pérdida corresponde a la pérdida de energía mayor de 50 eV y es debida a las interacciones con los electrones más internos que causan ionizaciones al nivel de Fermi que dan como resultado pérdidas de energía características de cada elemento.

Antes de analizar los espectros se ha sustraído el espectro original del pico de pérdida cero. Esta técnica se ha utilizado para analizar la estructura gráfica de los diferentes carbones, utilizando como referencia el espectro del grafito. Los espectros se registraron en modo de difracción (acoplamiento de imagen al espectrómetro) con un tiempo de adquisición de 1 s, una dispersión de energía de 0,1 eV/píxel (resolución de energía de $\approx 1,2$ -1,3 eV) y un ángulo de recolección de $\approx 0,9$ mrad. Este semiángulo de recolección se ha seleccionado con el objeto de estar lo más cerca posible del denominado "ángulo mágico" y evitar los efectos de orientación en la forma de la estructura fina de los espectros.

Todas las muestras analizadas por HRTEM se han preparado mediante la dispersión ultrasónica de la muestra en butanol. Una gota de la suspensión resultante se ha depositado sobre una rejilla de cobre recubierta con una fina capa de carbón amorfo. Tras un período de secado, se han introducido directamente en el microscopio.

2.2.7 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto es un parámetro fundamental para caracterizar las propiedades hidrófilas o hidrófobas de un material y corresponde al ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido-gas y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-gas. La *ecuación de Young* relaciona el ángulo de contacto de un líquido sobre un sólido con las tensiones superficiales del sólido (γ_s), del líquido (γ_L) y la interfacial sólido/líquido ($\gamma_{s/L}$) (Ec. 2. 11):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{L/S}}{\gamma_L} \quad \text{Ec. 2. 11}$$

Además, en la Figura 2. 3 se muestran las diferentes tensiones superficiales generadas en el sólido y en la gota junto con el ángulo de contacto θ .

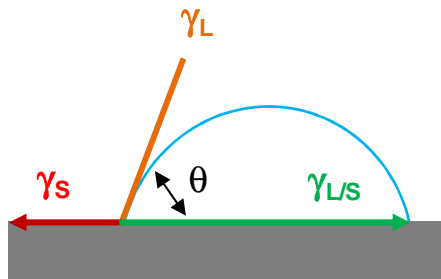


Figura 2. 3. Esquema del ángulo de contacto y las tensiones que actúan en la línea de contacto entre sólido, líquido y aire.

La clasificación de los materiales según sus características de mojado aparece representada en la siguiente (Figura 2. 4).

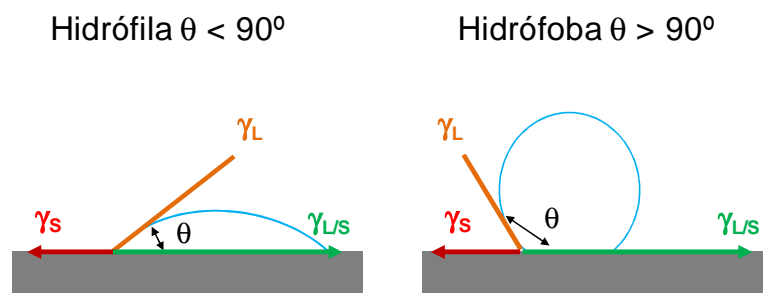


Figura 2. 4. Clasificación de las superficies según los valores de los ángulos máximos y mínimos.

La medida del ángulo de contacto se puede realizar mediante la técnica de la gota sésil. El analizador *Drop Shape Analyzer* (DSA) permite determinar la forma de la gota, el ángulo de contacto y la tensión superficial a partir del perfil de la gota depositada sobre un sólido. Esta técnica se basa en el ajuste de los perfiles experimentales de las gotas con los teóricos, proporcionados por la ecuación de *Young-Laplace* (Y-L) en las condiciones de

contorno idóneas, como son la gravedad local y la diferencia de densidad entre las dos fases que conforman la interfase [23]. Así, para un perfil experimental dado de una gota de líquido, el programa permite buscar la curva teórica que minimiza las desviaciones de los puntos analizados. Después de realizar el ajuste de la ecuación Y-L, el ángulo de contacto corresponde a la pendiente de la línea de contorno en el punto de contacto trifásico. La ecuación de Young-Laplace para una interfaz esférica es (Ec. 2. 12):

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LF}}{R} \quad \text{Ec. 2. 12}$$

donde ΔP es el salto de presión entre superficies, $2\gamma_{LF}$ es la tensión interfacial líquido-fluido y R es el radio de curvatura [24].

Las medidas llevadas a cabo en este trabajo se han realizado en un equipo *Krüss DSA1 Drop Shape Analyzer*. Para ello, se han depositado 80 mg de muestra sobre un porta de vidrio. Las muestras se han secado en la estufa durante 24 horas a 100 °C, para eliminar el agua adsorbida. El equipo de medida consta de una jeringa automatizada situada encima de la muestra que contiene el agua destilada. A un lado de la muestra se sitúa un foco que ilumina la muestra y al otro lado una cámara que capta las imágenes de la gota sobre la superficie del material (Figura 2. 5). El equipo se ha conectado a un ordenador con un software DSA que contiene las herramientas para analizar las imágenes de las gotas de agua, realizar los ajustes necesarios y calcular el ángulo de contacto.

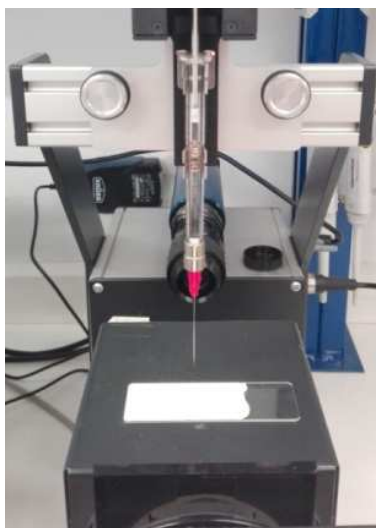


Figura 2. 5. Equipo de medida del ángulo de contacto *Krüss DSA1 Drop Shape Analyzer*.

Los parámetros de análisis seleccionados han sido los siguientes: volumen de agua 3 μL y velocidad de deposición 120 $\mu\text{L min}^{-1}$ a temperatura ambiente. En los casos de materiales con una alta hidrofobia la gota se ha depositado manualmente con una pipeta sobre la superficie de la muestra. Cada muestra se ha medido un mínimo de cinco veces y se ha

calculado el promedio de todos los análisis. Con los diferentes ángulos obtenidos, se ha determinado el grado de hidrofobia-hidrofilia de los materiales.

2.2.8 Microelectroforesis de láser Doppler

La electroforesis de láser *Doppler* es una técnica utilizada para medir el potencial zeta a partir del movimiento de las partículas cargadas bajo un campo eléctrico. Esta técnica consiste en aplicar un campo eléctrico a una suspensión de partículas, que se mueven con una velocidad relacionada con su potencial zeta. La velocidad se mide utilizando una técnica interferométrica de laser llamada M3-PALS (*Malvern*), que consiste en hacer pasar un haz de luz a través de una partícula en dispersión (haz refractado) y se compara con un haz de luz de referencia. La luz dispersada, procedente de las partículas en movimiento, sufre una variación en la frecuencia debida al efecto *Doppler* y la diferencia de frecuencia entre esta luz y la luz incidente permite determinar la movilidad de las partículas. Conociendo la desviación de la frecuencia (Δf) y las propiedades ópticas y geométricas del dispositivo de medición se puede calcular la movilidad electroforética mediante la siguiente ecuación (Ec. 2. 13):

$$\Delta f = 2 v \sin (\theta/2) / \lambda \quad \text{Ec. 2. 13}$$

donde v es la velocidad de la partícula o movilidad electroforética, λ es longitud de onda del láser, y θ es el ángulo al cual la luz dispersada es detectada. Asumiendo que todas las partículas son esféricas, el potencial zeta (ζ) se relaciona con la movilidad electroforética a través de la *ley de Henry* (Ec. 2. 14):

$$v = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(k \cdot a) \quad \text{Ec. 2. 14}$$

donde ε es la constante dieléctrica, η la viscosidad y $f(k \cdot a)$ es la función de Henry. Las unidades de k , denominada *longitud de Debye*, son longitudes recíprocas y a menudo se toma como k^{-1} la medida del “grosor” de la doble capa eléctrica. El parámetro “ a ” se refiere al radio de la partícula y por tanto ka mide la relación entre el radio de la partícula y el grosor de la doble capa eléctrica. Cuando se dispersa la muestra en un medio polar, se utiliza la *aproximación Smoluchowski* donde $f(ka) = 1,5$ [25].

El potencial Z es una propiedad física que exhibe cualquier partícula en suspensión y es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática (o de carga) entre las partículas. Su medición aporta información detallada de las causas de la dispersión, agregación o floculación, y se puede aplicar para mejorar la formulación de dispersiones, emulsiones y suspensiones.

Según la teoría de doble capa eléctrica, la capa de líquido que rodea a la partícula tiene dos partes: una región interior (*Capa de Stern*) donde los iones están fuertemente unidos y otra

región exterior (Capa difusa o *diffuse layer*) donde están menos firmemente asociados (Figura 2. 6).

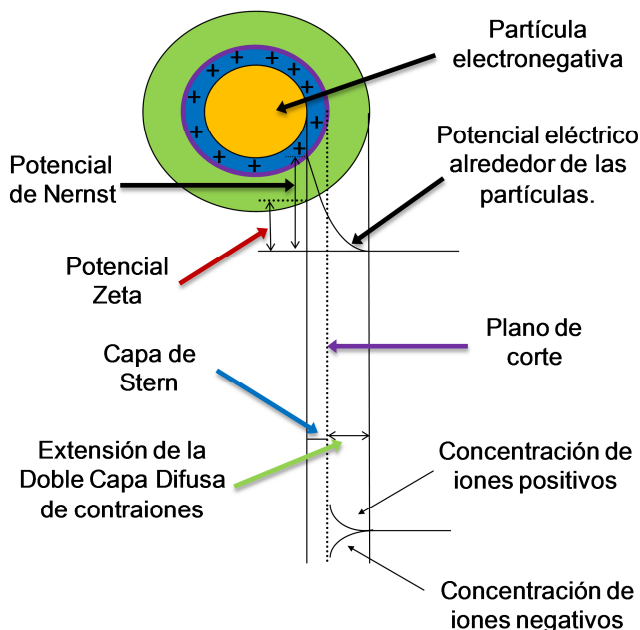


Figura 2. 6. Esquema de la teoría de la doble capa eléctrica [26].

Siguiendo esta teoría, si la partícula está cargada electronegativamente, se forma una fina capa de cargas positivas (*Stern layer*) alrededor de ella para contrarrestar dichas cargas. Después aparece la capa difusa que contiene una capa de iones hidratados móviles y que tiene un límite teórico dentro del cual los iones y las partículas forman una entidad estable. El potencial de la superficie de la partícula es el *potencial de Nernst* y el potencial en el límite entre la *capa Stern* y la capa difusa (superficie de cizalla hidrodinámica) es el potencial Z [27].

Realizando análisis de la variación del potencial zeta en función del pH se pueden determinar el punto de carga cero (ZCP) y el punto isoelectrico (IEP) de suspensiones estables. Es importante distinguir entre ambos parámetros ya que cada uno indica propiedades diferentes. El pH al cual la carga neta en la superficie de las partículas es cero, es decir, cuando el número de cargas positivas y negativas es igual y los iones H^+ y OH^- son los únicos que determinan el potencial, se denomina punto de carga cero. Por otro lado, el punto isoelectrico es el valor de pH en el que la partícula coloidal permanece estacionaria en un campo eléctrico. El punto de carga cero en la superficie es igual al punto isoelectrico en ausencia de adsorción específica. Sin embargo, si se produce una adsorción específica en la muestra y las cargas superficiales externas del material están compensadas, se mide el punto isoelectrico [28]. En resumen, el ZCP se refiere a la ausencia de cualquier tipo de carga en la superficie y el IEP se refiere a un estado de carga superficial neta neutra. La diferencia entre ambos es la cantidad de sitios cargados en el punto de carga neta cero.

En este trabajo se ha empleado esta técnica para determinar la carga superficial neta de los diferentes materiales individuales y de las mezclas, así como el punto isoelectrico. Para ello se ha medido el potencial zeta a diferentes pH hasta obtener una curva. Las mediciones de

potencial zeta se han realizado en un equipo *Zetasizer Nano ZS90* con un autotritador MPT (Figura 2. 7). Los experimentos se han realizado utilizando 30 mg de muestra en polvo suspendida en 200 mL de una solución de KCl 10^{-3} M y ajustando el pH con KOH y HCl de 0,2 M y 0,02 M. Cada punto de la curva se ha repetido un mínimo de dos veces, analizando cada curva al menos tres veces para asegurar la reproducibilidad de los valores obtenidos.



Figura 2. 7. Equipo de medida del potencial zeta *Zetasizer Nano ZS90* con autotritador MPT.

2.2.9 Espectroscopia UV-VIS

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta, visible e infrarrojo cercano) que puede absorber o transmitir una muestra. La radiación electromagnética provoca transiciones entre diferentes niveles de energía. Esta técnica permite observar las transiciones entre estados electrónicos al irradiar una muestra con radiación comprendida entre 200-800 nm.

En este trabajo se han analizado las muestras mediante espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa cuyo espectro resultante muestra el porcentaje de reflexión frente a la longitud de onda. Para poder comparar estos espectros con los espectros de absorción, se emplea la *transformación de Kubelka-Munk* (Ec. 2. 15):

$$F(R_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Ec. 2. 15}$$

donde R_{∞} es la reflectancia de la muestra medida a una distancia de penetración infinita, k el coeficiente de absorción y s el coeficiente de dispersión.

La energía de *band gap* (E_g) se ha calculado mediante el *modelo de Tauc* que se puede describir por la siguiente ecuación (Ec. 2. 16) [29]:

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{\gamma} \quad \text{Ec. 2. 16}$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, A es una constante de proporcionalidad y γ es un valor característico para semiconductores dependiendo del tipo de transición de la banda de valencia a la banda de conducción. En esta ecuación, la naturaleza de la transición viene dada por el coeficiente de potencia γ que tiene valores de 1/2 o 2 para transiciones electrónicas permitidas directas e indirectas y 3/2 ó 3 para transiciones prohibidas directas e indirectas, respectivamente. Para determinar la energía de *band gap* mediante este método, se debe representar gráficamente $(\alpha h\nu)^\gamma$ vs $h\nu$, siendo la energía de *band gap* el punto de intersección de la parte lineal del gráfico obtenido con el eje de las energías del fotón incidente [30].

Los espectros de reflectancia difusa de los materiales se han obtenido en un espectrofotómetro de doble haz *UV-Vis PerkinELmer Lambda 650 UV/Vis*, equipado con un accesorio de reflectancia difusa y una esfera integradora de 150 mm. Los espectros se han registrado entre 250-800 nm de longitud de onda con un intervalo de paso de 2 nm, una velocidad de barrido de 480 nm min⁻¹ y un tiempo de respuesta de 0,20 s.

Las muestras Ti-DAP y zeolita/DAP se analizaron en un espectrofotómetro *UV-Vis/NIR JASCO V-670* equipado con un accesorio de una esfera integradora horizontal PIN-757 de 60 mm de diámetro para la adquisición de espectros de reflectancia difusa (Hokkaido University).

2.2.10 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica semicuantitativa y de baja resolución espacial, que se fundamenta en el análisis de los electrones emitidos por los átomos de un material cuando es excitado mediante un haz de rayos-X. Los fotoelectrones emitidos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

El espectrómetro mide la energía cinética del fotoelectrón (EK) emitido por el material que, junto la energía del haz ($h\nu$), permite calcular la energía de ligadura (EL) del átomo en particular característica de cada elemento, según la siguiente ecuación (Ec. 2. 17):

$$EL = h\nu - EK \quad \text{Ec. 2. 17}$$

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X permite la identificación de elementos y proporciona información detallada sobre el estado de oxidación y la estructura electrónica de los elementos que componen un material [31]. Para realizar las mediciones de XPS se requieren unas condiciones de ultra vacío (UHV, *ultra high vacuum*), debido a que a presiones mayores la tasa de adsorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar. Además, estas condiciones permiten evitar la dispersión de los electrones antes de llegar al detector.

Esta técnica se ha utilizado para analizar las muestras zeolita/WO₃-Pt para las regiones energéticas correspondientes a W 4f, Si 2p, Al 2p, Na 2s y Pt 4f. Los análisis de XPS fueron

realizados en un espectrómetro *SPECS GmbH* con un sistema de ultra vacío (*UHV*) a una presión aproximada de $1,5 \times 10^{-10}$ mbar, equipado con un analizador hemiesférico de energía *PHOIBOS 150 9MCD*, una fuente de rayos X no monocromática *XR50* y cámara de pretratamiento de muestras, perteneciente al Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP-CSIC). Se ha utilizado como excitación un ánodo de rayos X *MgK α* ($h\nu = 1253,6$ eV) operando a 200 W/12 kV. Las regiones de energía de los fotoelectrones de interés se han escaneado a incrementos de 0,1 eV hasta que se ha conseguido una señal de ruido aceptable. Las abundancias atómicas se han estimado calculando la integral de cada pico, determinado por la resta del *fondo de Shirley* y ajustando la curva experimental a una combinación *Lorentziana* y *Gaussiana*, utilizando los factores de sensibilidad apropiados para cada elemento. Las energías de enlace se han determinado utilizando como referencia el C 1s (284,6 eV).

2.3 SISTEMAS EXPERIMENTALES PARA LA EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

En este apartado, se describen los equipos empleados para la evaluación de la actividad fotocatalítica en sistemas de lecho fijo en continuo. Este mismo dispositivo experimental es el que ha permitido evaluar la capacidad de adsorción de los materiales. A continuación se detallan los sistemas experimentales discontinuos para evaluar la actividad fotocatalítica con ácido acético en agua y con acetaldehído en aire, empleando como sistema analítico un cromatógrafo de gases.

2.3.1 Reactor de lecho fijo en continuo para el análisis de VOCs

La actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas en este trabajo, se ha evaluado en un sistema de lecho fijo en continuo una vez alcanzadas las condiciones de estado estacionario. Los ensayos se han llevado a cabo con una concentración en exceso de oxígeno (superior al 15 %), a una temperatura de 35 °C y utilizando el sistema experimental recogido en la Figura 2. 8 cuyo diagrama se detalla en la Figura 2. 11.

Este sistema consiste en un reactor plano de flujo continuo de acero inoxidable y de dimensiones externas de 120 mm de largo, 50 mm de ancho y 10 mm de fondo. La parte superior de este reactor está cubierta por una ventana de vidrio borosilicato de 37 cm² (Figura 2. 9). Este reactor se ha diseñado y construido en el CIEMAT [32].

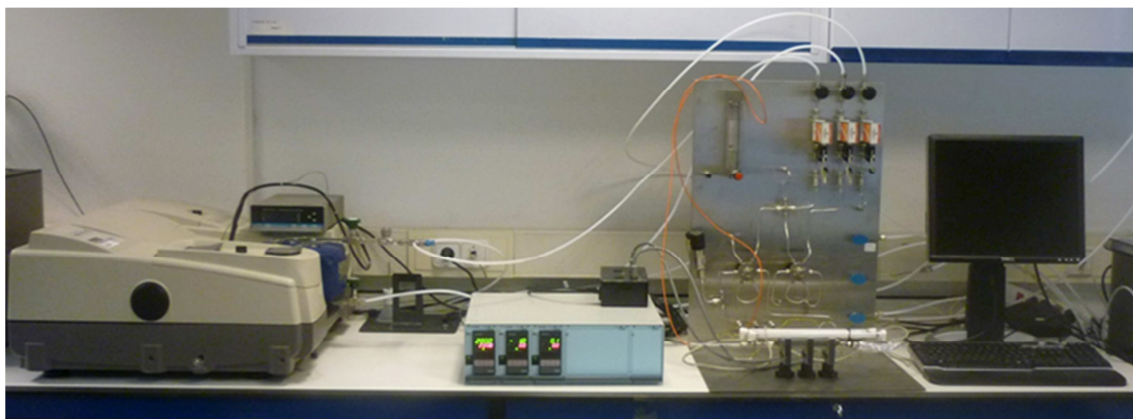


Figura 2. 8. Imagen del sistema experimental utilizado para los ensayos de actividad fotocatalítica en el reactor de lecho fijo en continuo.

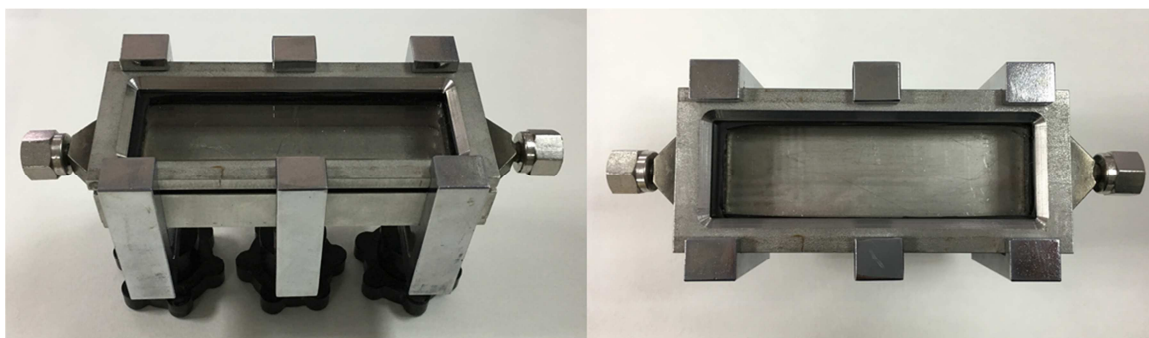


Figura 2. 9. Imagen del reactor plano de acero inoxidable utilizado para los ensayos fotocatalíticos diseñado por B. Sánchez CIEMAT.

La muestra a evaluar se ha inmovilizado en un soporte de vidrio (19 cm^2), depositando 30 mg de muestra dispersada en isopropanol. Una vez evaporado el disolvente en la estufa, se ha colocado dentro del reactor procediéndose al cierre. La parte superior de la ventana del reactor se ha iluminado con dos fluorescentes UV-A (*Philips 8 W/Actinic TL*) con una irradiancia de $6,5 \text{ mW cm}^{-2}$ o con dos lámparas de luz Vis (fluorescente *OSRAM L 8 W/954*) mediante un filtro de radiación UV, en función de las propiedades fotocatalíticas a evaluar. Los espectros de las lámparas se representan en las siguientes gráficas.

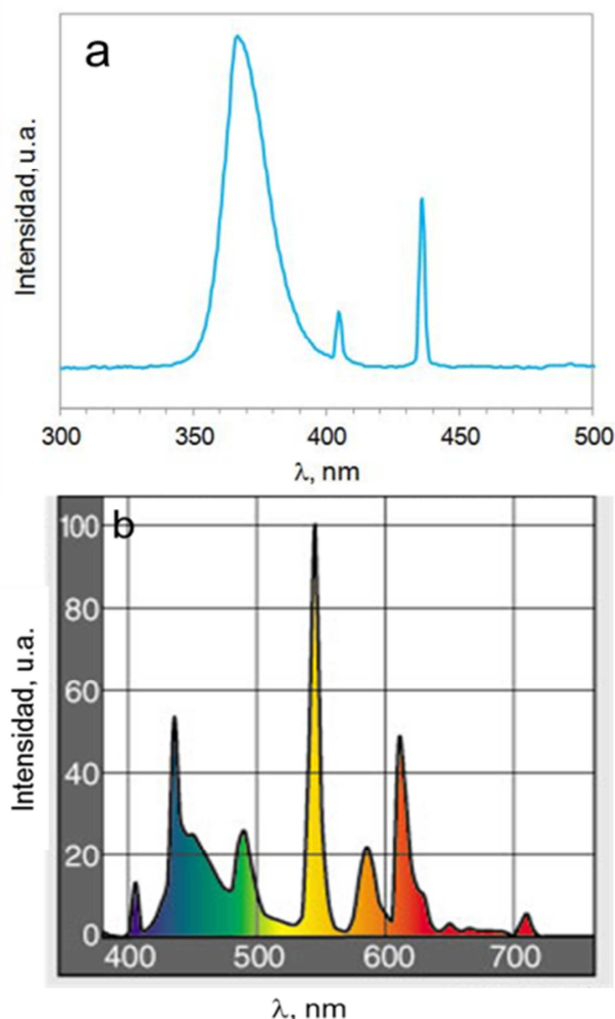


Figura 2. 10. Espectro de las lámparas utilizadas: (a) lámparas UV-A y (b) lámparas Vis.

El contaminante se incorpora al sistema procedente de una bala (*Air Liquide*) de $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$ (250 ppm), HCHO/N_2 (50 ppm) o $\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{N}_2$ (250 ppm) que se mezcla con aire de un compresor (Atlas Copco) equipado con filtros para la eliminación de CO_2 y vapor de agua. La eficiencia fotocatalítica se ha evaluado para una concentración entre 15-20 ppm, variando el caudal entre $100\text{-}1.100 \text{ mL min}^{-1}$ correspondiente a una velocidad espacial (GSHV) entre $1.012\text{-}1.1134 \text{ h}^{-1}$. El caudal de aire, C_2HCl_3 y CH_3CHO se ha regulado mediante un controlador de flujo MFC. En el caso del HCHO, el caudal se ha controlado mediante un rotámetro para evitar posibles obturaciones del MFC por problemas de polimerización y se ha calefactado todo el sistema a temperatura controlada de 80°C para evitar la polimerización del compuesto.

La muestra se ha pretratado durante 12 horas en una corriente de aire y luz UV-A para eliminar el agua y las moléculas orgánicas adsorbidas en la superficie del material. Un detalle del sistema experimental del pretratamiento aparece en la parte superior de la Figura 2. 11. Este sistema permite el tratamiento de dos muestras al mismo tiempo.

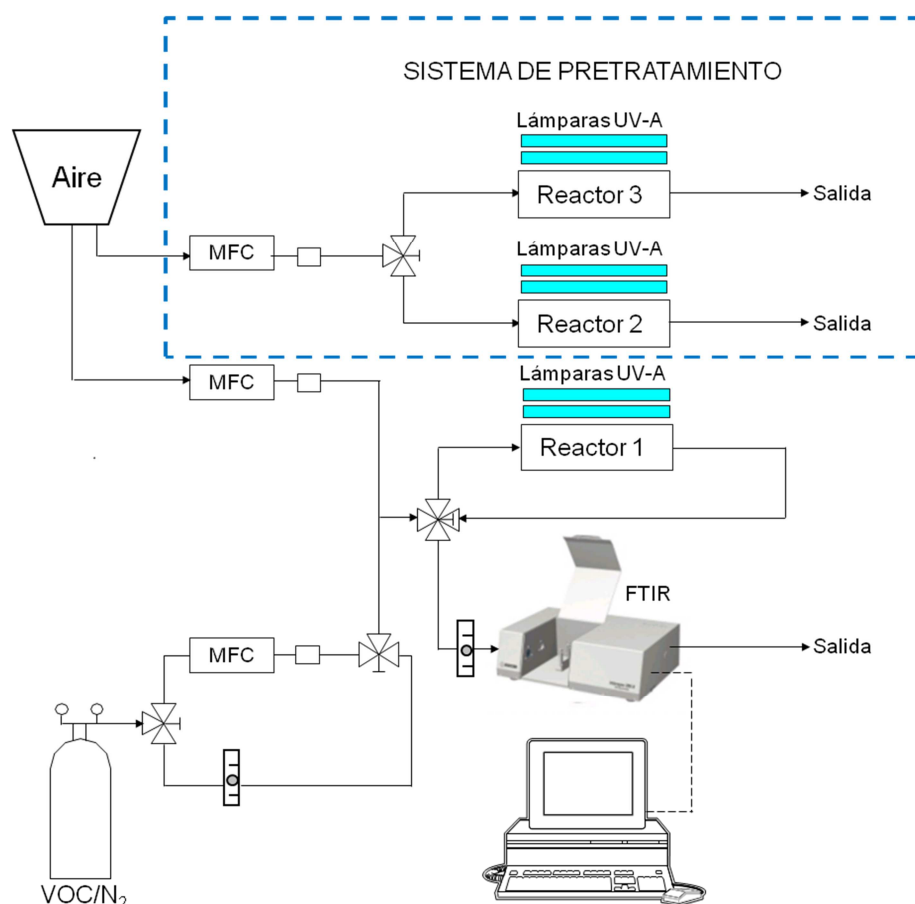


Figura 2. 11. Esquema del sistema experimental para la medida de la actividad fotocatalítica en reactor de lecho fijo en continuo.

Los experimentos se han llevado a cabo en seis etapas. La primera etapa consiste en la circulación de aire por el sistema durante 30 minutos by-paseando el reactor, para tener una referencia. Después, se introduce un caudal de VOC para obtener la concentración deseada durante 30 minutos hasta que la concentración es estable. A continuación, la corriente aire/VOC se hace pasar por el interior del reactor para que comience la etapa de adsorción. Durante esta etapa, se encienden las lámparas para estabilizar la temperatura del reactor y se utiliza un filtro UV evitando que la radiación llegue al fotocatalizador. La duración de la etapa de adsorción dependerá de la naturaleza del material analizado y puede variar de 10 a 300 minutos aproximadamente. Una vez terminado el proceso de adsorción, tiene lugar la reacción fotocatalítica. Para ello se quita el filtro el reactor y el fotocatalizador es irradiado por las lámparas UV-A o Vis iniciándose el proceso fotocatalítico. La reacción fotocatalítica se mantiene durante 60 minutos, tiempo suficiente para que se establezca la reacción. Después se realiza una etapa desviando la corriente de contaminante y aire sin que pasen por el reactor durante 30 minutos, para comprobar que la concentración de contaminante no ha variado respecto al inicio del ensayo. Finalmente, se pasa una corriente de aire para limpiar el sistema durante media hora. La Figura 2. 12 muestra la evolución de la señal del formaldehído con cada una de las etapas del experimento.

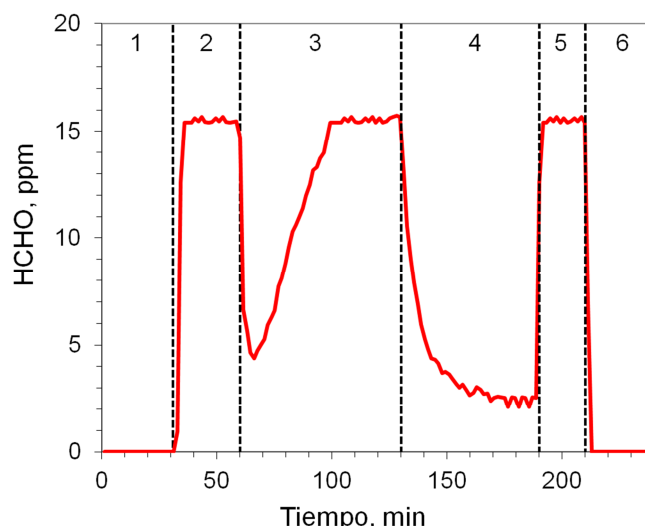


Figura 2. 12. Etapas de un experimento fotocatalítico con formaldehído.

El análisis cualitativo y cuantitativo de los gases a la salida del reactor se ha realizado de forma continua mediante un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de *Fourier* (FTIR). La espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* es una técnica de espectroscopia que permite conocer la composición de un compuesto basándose en las vibraciones que se producen en los enlaces entre átomos cuando absorben energía procedente de una fuente de radiación infrarroja, como muestra la Ec. 2. 18:

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) h \nu \quad \text{Ec. 2. 18}$$

donde E representa la energía absorbida, h es la constante de *Planck*, ν la frecuencia de radiación y n el nivel energético ($n = 0, 1, 2, 3...$). Cada grupo funcional presenta unas bandas de adsorción características, lo que permite identificar los grupos funcionales y la configuración espacial de las moléculas. En este estudio se ha utilizado un espectrofotómetro *FTIR Thermo-Nicolet 5700* equipado con una celda de gas de reflexión múltiple calefactada a 110 °C y con 2 m de recorrido. Los espectros se han registrado acumulando 64 scans a una resolución de 4 cm^{-1} . La evolución de los productos de reacción se ha monitorizado siguiendo la evolución de las bandas vibracionales representativas de las moléculas seleccionadas. La fotodegradación de acetaldehído, formaldehído y tricloroetileno se ha seguido con las bandas que se muestran en la 7. Los espectros de referencia de todos los compuestos detectados en la reacción fotocatalítica de formaldehído y tricloroetileno se han representado en la Figura 2. 13.

Tabla 2. 7. Bandas vibracionales representativas de las moléculas seleccionadas.

Compuesto	Bandas, cm^{-1}
<i>Fotodegradación de acetaldehído</i>	
CH_3CHO	1.885-1.655
CO_2	2.435-2.233
<i>Fotodegradación de formaldehído</i>	
HCHO	1.842-1.623
CO_2	2.435-2.233
<i>Fotodegradación de tricloroetileno</i>	
C_2HCl_3	965-903
$\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$	1.144-1.037
HCl	2.885-2.662
CO	2.230-2.027
COCl_2	1.873-1.780
CO_2	2.435-2.233

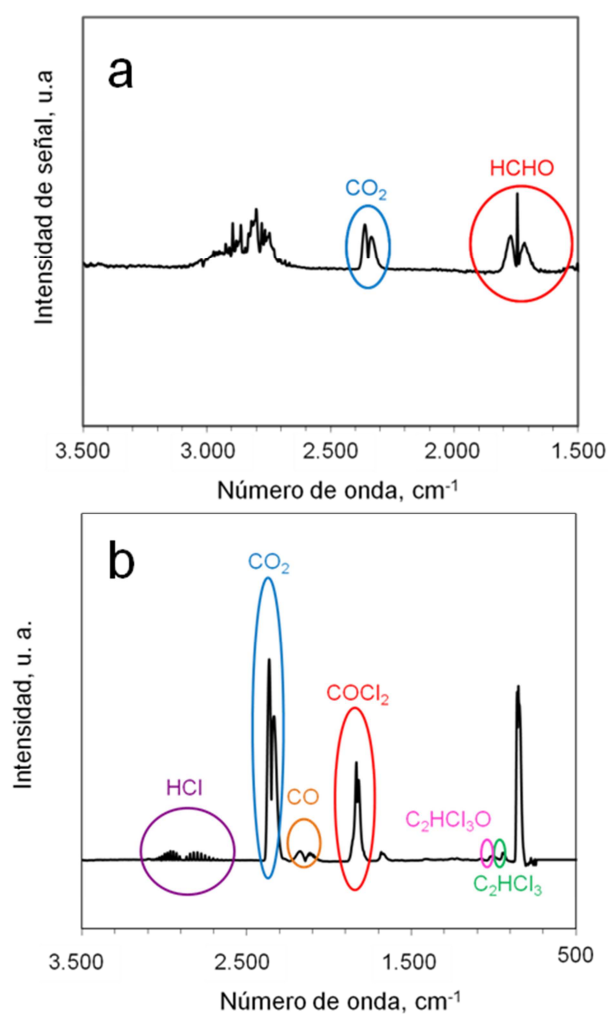


Figura 2. 13. Espectros obtenidos en la fotodegradación de: (a) HCHO y (b) C_2HCl_3 .

La conversión de HCHO, CH₃CHO y C₂HCl₃ se ha calculado de acuerdo con la siguiente ecuación (Ec. 2.19):

$$\text{Conversión VOC (\%)} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad \text{Ec. 2.19}$$

donde C₀ y C son las concentraciones de VOC a la entrada y salida del reactor respectivamente.

En el caso de la fotodegradación de C₂HCl₃ la selectividad a COCl₂ se ha calculado con la siguiente ecuación (Ec. 2.20):

$$\text{Selectividad COCl}_2(\%) = \frac{C_{\text{COCl}_2}}{2 \times (C_0 - C)} \times 100 \quad \text{Ec. 2.20}$$

Asimismo se ha calculado la velocidad de degradación de los diferentes VOCs estudiados mediante la siguiente ecuación (Ec. 2.21):

$$\mu\text{mol}_{\text{reac.}} \cdot \text{s}^{-1} g_{\text{catal.}}^{-1} = \mu\text{mol}_{\text{i nic.}} \cdot \text{s}^{-1} g_{\text{catal.}}^{-1} - \mu\text{mol}_{\text{fin.}} \cdot \text{s}^{-1} g_{\text{catal.}}^{-1} \quad \text{Ec. 2.21}$$

2.3.2 Ensayos de adsorción

Para evaluar la capacidad de adsorción de los materiales para las moléculas VOCs seleccionadas, se han realizado experimentos de adsorción en dinámico. El sistema experimental empleado para realizar estos experimentos es el mismo que se ha utilizado en los ensayos de actividad fotocatalítica en el reactor de lecho fijo en continuo descrito en el apartado anterior. El caudal se ha fijado en 700 mL min⁻¹ y 15 ppm para el CH₃CHO y HCHO y 300 mL min⁻¹ y 25 ppm para C₂HCl₃. Antes de realizar estos ensayos, las muestras se han pretratado de igual forma que en los ensayos de actividad fotocatalítica. Después, se ha incorporado al sistema una corriente de aire que contiene el contaminante sin que pase por el reactor. Una vez se ha estabilizado, se ha introducido en el reactor que contiene la muestra en su interior. El proceso de adsorción comienza con una disminución de la concentración de VOC seguido de un progresivo incremento hasta la saturación del material. En este momento, la concentración del contaminante no varía con el tiempo. La integral del área por debajo de la curva ha permitido calcular la cantidad de VOC adsorbido. Teniendo en cuenta el caudal que se ha introducido, la masa de muestra y el tiempo hasta la saturación, se puede obtener la capacidad de adsorción de cada material en condiciones semejantes a las reales.

2.3.3 Sistema para el análisis de degradación de ácido acético en agua

La reacción fotocatalítica de ácido acético (CH₃COOH) en agua se ha llevado a cabo en un reactor discontinuo con agitación constante a 1.000 r.p.m. y a temperatura controlada a 25 °C con un baño termostatzado. Para ello se ha utilizado un cilindro de vidrio de Pyrex

sellado de 30 mL en el que se han introducido 50 mg de fotocatalizador suspendido en 5 mL de una solución acuosa de ácido acético (5 % volumen) y se ha dejado estabilizando en oscuridad durante 10 minutos. Después, los fotocatalizadores se han irradiado durante 60 minutos con una lámpara de mercurio de alta presión de 400 W ($\lambda > 290$ nm, Eikosha) (Figura 2. 14) y se ha tomado una muestra cada 20 minutos. La formación de CO₂ en fase gas durante la reacción fotocatalítica se ha analizado con un cromatógrafo de gases *Shimadzu GC-8A* equipado con un detector TCD y una columna *Porapak-Q*.



Figura 2. 14. Sistema experimental utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica con ácido acético en agua (Institute for Catalysis, Hokkaido University).

2.3.4 Sistema para el análisis de degradación de acetaldehído en aire

La reacción de fotooxidación de acetaldehído (CH₃CHO) en aire utilizando un reactor cilíndrico sellado de 114 mL de vidrio de *Pyrex*, se ha estudiado introduciendo 80 mg de muestra soportada sobre un porta de vidrio de borosilicato rugoso de 76 x 26 mm. El esquema del sistema experimental que se ha utilizado aparece representado en la Figura 2. 15 junto con una imagen del GC-FID utilizado para el análisis.

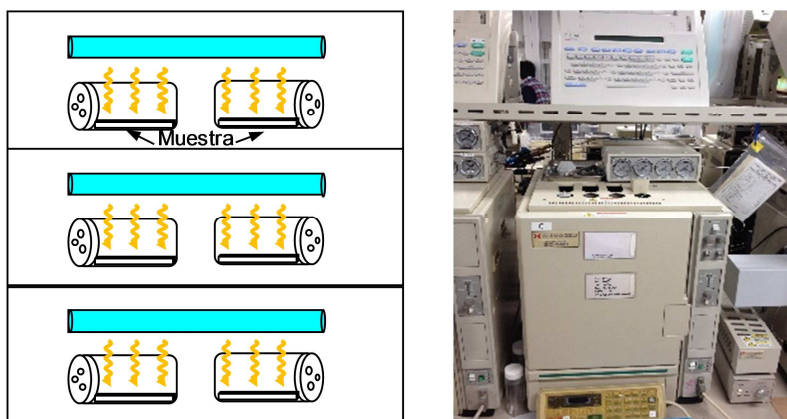


Figura 2. 15. Esquema del sistema experimental utilizado para evaluar la actividad fotocatalítica con acetaldehído en aire (Institute for Catalysis, Hokkaido University).

Como se puede apreciar en el esquema, el sistema experimental permite trabajar con seis muestras diferentes al mismo tiempo. Tras 12 horas de pretratamiento con luz UV-A, se han introducido 4,67 μmol de acetaldehído en fase gas en cada uno de los reactores, correspondiendo a una concentración total de 1.000 ppm. Tras cuatro horas de adsorción del contaminante en condiciones de oscuridad, los seis reactores se han iluminado con fluorescentes UV *GE/Hitachi FL10BL-B* con una irradiancia de 1 mW cm^{-2} o con fluorescentes de luz visible *National FL10ECW* utilizando un filtro UV (Figura 2. 15). La evolución de la reacción fotocatalítica se ha realizado mediante el seguimiento del CH_3CHO degradado y el CO_2 formado, tomando una muestra cada 10 minutos hasta que la reacción se completa. Para analizar el CO_2 se ha utilizado un cromatógrafo de gases con detector *FID Shimadzu GC-14B* equipado con un metanizador para poder detectar bajos niveles de este compuesto y una columna *Porapak-Q*. El acetaldehído se ha analizado en otro cromatógrafo similar al anterior, pero en este caso equipado con una columna *Phenomenex ZB-WAX*.

2.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Q. Xu, M.A. Anderson, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 1939-1945.
- [2] C.J. Brinker, G.W. Scherer, The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc, San Diego, Estados Unidos, 1990.
- [3] A. Sirisuk, C.G. Hill Jr., M.A. Anderson, Catal. Today 54 (1999) 159-164.
- [4] M. Dozzi, E. Selli, Catalysts 3 (2013) 455-485.
- [5] I.A. Perales-Martínez, V. Rodríguez-González, S. Obregon-Alfaro, S.W. Lee, J. Nanosci. Nanotechnol. 15 (2015) 7351-7356.
- [6] K. Lv, B. Cheng, J. Yu, G. Liu, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 5349-5362.
- [7] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 3062-3069.
- [8] N. Sugishita, Y. Kuroda, B. Ohtani, Catal. Today 164 (2011) 391-394.
- [9] M. Janczarek, E. Kowalska, B. Ohtani, Chem. Eng. J. 289 (2016) 502-512.
- [10] C. Álvarez, P.A. Ramos, Medio ambiente: calidad ambiental, Universidad de Salamanca, Salamanca, España, 2002.
- [11] Z. Xie, Z. Liu, Y. Wang, Q. Yang, L. Xu, W. Ding, Int. J. Mol. Sci. 11 (2010) 2152-2187.
- [12] P. Brouwer, Theory of XRF: Getting acquainted with the principles, PANalytical BV, Almelo, Países Bajos, 2006.
- [13] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, X-ray diffraction: a practical approach, Plenum Press, Nueva York, Estados Unidos, 1998.
- [14] H. Rietveld, Acta. Crystallogr. 22 (1967) 151-152.
- [15] W.F. Pickering, Química analítica moderna, Reverté, Barcelona, España, 1980.
- [16] K. Sing, Colloid Surface A 187-188 (2001) 3-9.
- [17] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Firbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, Pure Appl. Chem. 33 (1994) 1739-1758.
- [18] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
- [19] G. Horváth, K. Kawazoe, J. Chem. Eng. Jpn. 16 (1983) 470-475.
- [20] A. Saito, H.C. Foley, Microporous Mater. 3 (1995) 531-542.
- [21] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer, Nueva York, Estados Unidos, 2003.
- [22] L. Reimer, H. Kohl, Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation, Springer, Nueva York, Estados Unidos, 2008.
- [23] T. Young, Philos. Trans. R. Soc. London 95 (1805) 65-87.
- [24] P.G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quere, Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves, Springer New York, Nueva York, Estados Unidos, 2003.
- [25] R.J. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, Academic Press, Londres, Inglaterra, 1981.

- [26] R.J. Hunter, R.H. Ottewill, R.L. Rowell, Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications, Elsevier Science, Londres, Inglaterra, 2013.
- [27] G.A. Parks, Chem. Rev. 65 (1965) 177-198.
- [28] G.V. Franks, L. Meagher, Colloid Surface A 214 (2003) 99-110.
- [29] J. Tauc, Mater. Res. Bull. 5 (1970) 721-729.
- [30] S. Ebraheem, A. El-Saied, Mat. Sci. Appl. 4 (2013) 324-329.
- [31] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, Estados Unidos, 1979.
- [32] A.I. Cardona, B. Sánchez, Procedimientos técnicos de ensayo en el laboratorio de destoxificación en fase gas. Informe Técnico CIEMAT, CIEMAT, Madrid, España, 2000.

CAPÍTULO 3. SISTEMAS HÍBRIDOS ZEOLITA/TiO₂

En este capítulo, primero se han analizado las características físico-químicas de los diferentes tipos de zeolitas seleccionadas como adsorbentes. Después, se ha estudiado como influye el contenido en TiO₂, la estructura de la zeolita y la relación SiO₂/Al₂O₃ en las propiedades estructurales, morfológicas y fotocatalíticas de los sistemas bifuncionales zeolita/TiO₂. Estos sistemas se han sintetizado mediante impregnación húmeda incipiente a partir de un sol de TiO₂ y mediante mezcla mecánica seleccionando un TiO₂ comercial de elevada área superficial. Asimismo, se han sintetizado partículas decaédricas de TiO₂ anatasa (Ti-DAP) y se han incorporado en las distintas zeolitas mediante liofilización. Estos fotocatalizadores son muy novedosos ya que es la primera vez que se combina el Ti-DAP con materiales de diferente microporosidad. Se han analizado detalladamente sus propiedades texturales, estructurales, morfológicas, cristalinas, ópticas y fotocatalíticas, antes y después de incorporarse a los distintos sustratos. Posteriormente, se ha estudiado la influencia de la naturaleza del TiO₂ en la actividad fotocatalítica, comparando los resultados obtenidos en la fotodegradación de VOCs de diferente naturaleza. Finalmente, se ha estudiado el efecto sinérgico que existe entre la zeolita y el semiconductor en el sistema híbrido modificando la distribución de las fases y analizando su influencia en la actividad fotocatalítica.

3.1 ZEOLITAS

En este trabajo, se han seleccionado cinco tipos de zeolitas comerciales, dos zeolitas con estructura FAU y tres con estructura MFI y distintas relaciones SiO₂/Al₂O₃. En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de las zeolitas mediante distintas técnicas con el propósito de conocer sus principales propiedades. De esta manera, se han determinado sus características fundamentales, composición, estructura cristalina y estabilidad térmica, entre otras, para en una etapa posterior determinar la influencia de la incorporación del semiconductor en las propiedades estructurales y fotocatalíticas del sistema híbrido.

3.1.1 Caracterización de los materiales comerciales

3.1.1.1 Fluorescencia de rayos X (XRF)

Con el objetivo de corroborar los datos de composición química de las zeolitas indicados por el fabricante, se han realizado análisis mediante fluorescencia de rayos X (XRF) de las cinco zeolitas seleccionadas. Esta técnica permite determinar la cantidad de silicio y aluminio, constituyentes fundamentales de estas zeolitas sintéticas, así como la presencia de otros elementos minoritarios, como el sodio y el hierro. Asimismo se ha calculado la relación molar SiO₂/Al₂O₃. En la Tabla 4. 1 se muestran los datos proporcionados por el fabricante de

las zeolitas Y con relación SiO₂/Al₂O₃ 5 y 80 (CBV 600 y CBV 780) y ZSM-5 con relación SiO₂/Al₂O₃ 23, 80 y 280 (CBV 2314, CBV 8014 y CBV 28014), la relación molar SiO₂/Al₂O₃ calculada y el porcentaje correspondiente al hierro y sodio.

Tabla 3. 1. Composición de las zeolitas comerciales seleccionadas.

Muestra	Estructura	Dato comercial	XRF	XRF	XRF
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molar	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , molar	Fe, %	Na, %
Z1	zeolita Y	5	6	0,02	0,10
Z2	zeolita Y	80	103	0,01	0,01
Z3	ZSM-5	28	26	0,02	0,02
Z4	ZSM-5	80	92	0,03	-
Z5	ZSM-5	280	300	0,02	-

La relación molar SiO₂/Al₂O₃ calculada a partir de esta técnica analítica es muy similar a los resultados ofrecidos por el fabricante, por lo que corroboran los datos que aparecen en las especificaciones técnicas para bajas relaciones SiO₂/Al₂O₃. Sin embargo, al aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃ los datos experimentales se alejan ligeramente de los comerciales. En este trabajo las zeolitas se han denominado atendiendo al dato comercial. Además, cabe destacar la presencia de un pequeño porcentaje de hierro y sodio en las zeolitas, inferior al 0,1 % en todos los casos.

3.1.1.2 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA-DTA)

Se ha determinado la estabilidad térmica de las zeolitas frente a la temperatura. En la Figura 3. 1. se muestran las curvas TGA-DTA obtenidas para las diferentes zeolitas seleccionadas.

Todas las zeolitas presentan una pérdida de peso inferior al 10 % en el rango de temperatura estudiado, lo que indica su elevada estabilidad térmica. En las zeolitas Z1, Z2, Z3 y Z4 se observa una leve pérdida de peso con el incremento de la temperatura que corresponde al 5-10 % peso aproximadamente dependiendo de la zeolita. La zeolita Z5 presenta una elevada estabilidad térmica con una ligera pérdida de peso a partir de 500 °C. Estas pequeñas pérdidas de peso se producen en distintas etapas en función de la naturaleza de la zeolita. Así, las zeolitas Z1, Z2, Z3 y Z4 pierden el mayor porcentaje en peso entre los 150-200 °C. Además, las muestras Z2 y Z4 presentan otra ligera pérdida a partir de 200 °C aproximadamente. Finalmente, la zeolita Z3 tiene pequeñas pérdidas de peso entre 200-500 °C y a partir de 800 °C. Las curvas DTA son similares para todas las zeolitas con dos cimas

principales, una pequeña de carácter endotérmico en torno a los 100 °C y otra de mayor amplitud y exotérmica centrada a 800 °C.

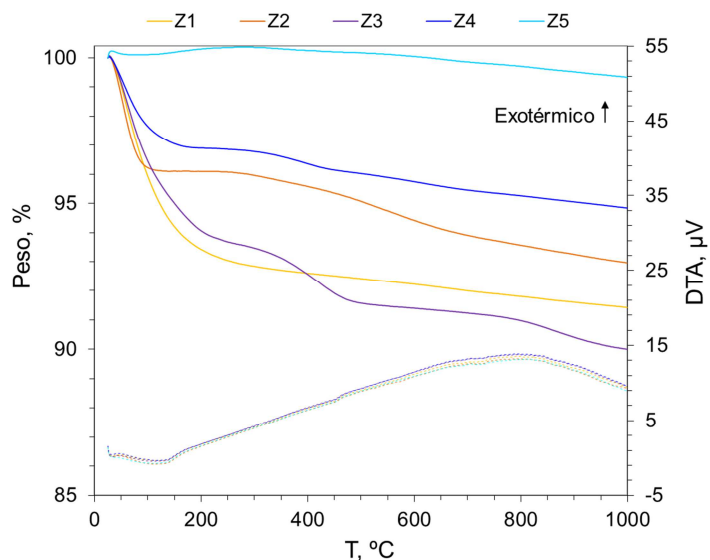


Figura 3. 1. Curvas TGA-DTA de las cinco zeolitas seleccionadas. Rampa de temperatura 25-1.000 °C a 10 °C min⁻¹ en atmosfera de aire.

Las pérdidas totales de peso en el intervalo de temperatura desde 20 hasta 800 °C se pueden asociar a la pérdida de agua así como la eliminación de compuestos utilizados en la síntesis de los aluminosilicatos. Estas dos pérdidas se solapan en el termograma. Así, las curvas DTA resultantes están asociadas a las pérdidas de agua junto a la descomposición de los cationes atrapados en los canales de la zeolita.

Siguiendo la bibliografía, la pérdida de peso en los intervalos de temperatura comprendidos entre 20-200 °C corresponde a la pérdida de agua debido a la deshidratación causada por el incremento de la temperatura. Esta pérdida se ha observado que disminuye con el aumento de la relación Si/Al [1]. Esto es debido a que el número de centros ácidos de la zeolita disminuye al aumentar la relación Si/Al, aumentando así su naturaleza hidrófoba. Por lo tanto, se ha detectado menor cantidad de agua en las zeolitas con bajo contenido en aluminio. Por otro lado, la pérdida de peso en el rango de temperatura de 300 a 500 °C y de 500 a 800 °C, se ha atribuido a la pérdida de cationes y se incrementa con el aumento del contenido en silicio.

3.1.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

Las zeolitas seleccionadas se han tratado térmicamente a diferentes temperaturas entre 350 y 800 °C para analizar la estabilidad cristalina de estos materiales. Un ejemplo de los resultados obtenidos para la Z1 se muestra en la Figura 3. 2.

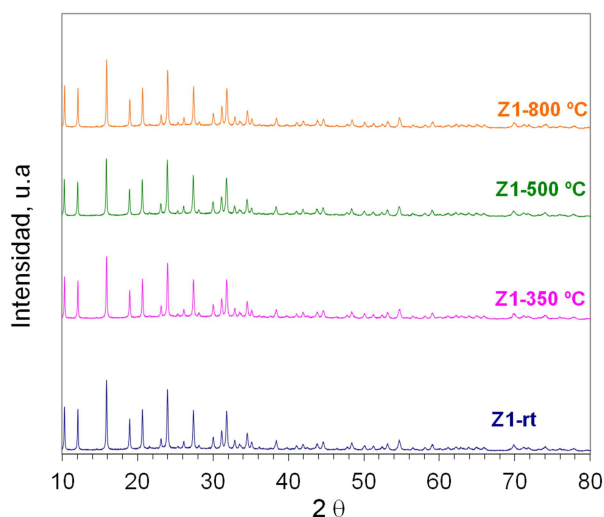


Figura 3. 2. Difractogramas de rayos X de la muestra Z1 tratada a diferentes temperaturas.

De acuerdo a la literatura el patrón de rayos X corresponde a una estructura FAU [2]. La estructura cristalina de las zeolitas se mantiene inalterable en el rango de temperaturas estudiado, indicando un alto grado de estabilidad del material. El resto de las zeolitas analizadas muestran un comportamiento similar.

Teniendo en cuenta los resultados del análisis termogravimétrico y de difracción de rayos X, se ha seleccionado 500 °C como la temperatura óptima para el tratamiento térmico utilizado en la preparación de los híbridos zeolita/TiO₂. A esta temperatura la estructura de la zeolita es estable además de promoverse la eliminación de los compuestos utilizados en la síntesis. Asimismo, la fotoactividad intrínseca del óxido de titanio, depende de la temperatura de sinterización. En general la fotoactividad aumenta con la temperatura hasta 500 °C y después, disminuye drásticamente por encima de esta temperatura asociándose a la transformación de las fases cristalinas y el aumento del tamaño de cristal [3].

Los difractogramas obtenidos para las zeolitas comerciales tratadas a 500 °C, se muestran en la Figura 3. 3. En la gráfica superior aparecen representados los difractogramas de las zeolitas Y (Z1 y Z2) y en la inferior los correspondientes a la ZSM-5 (Z3-Z5), marcando los picos más intensos de cada estructura.

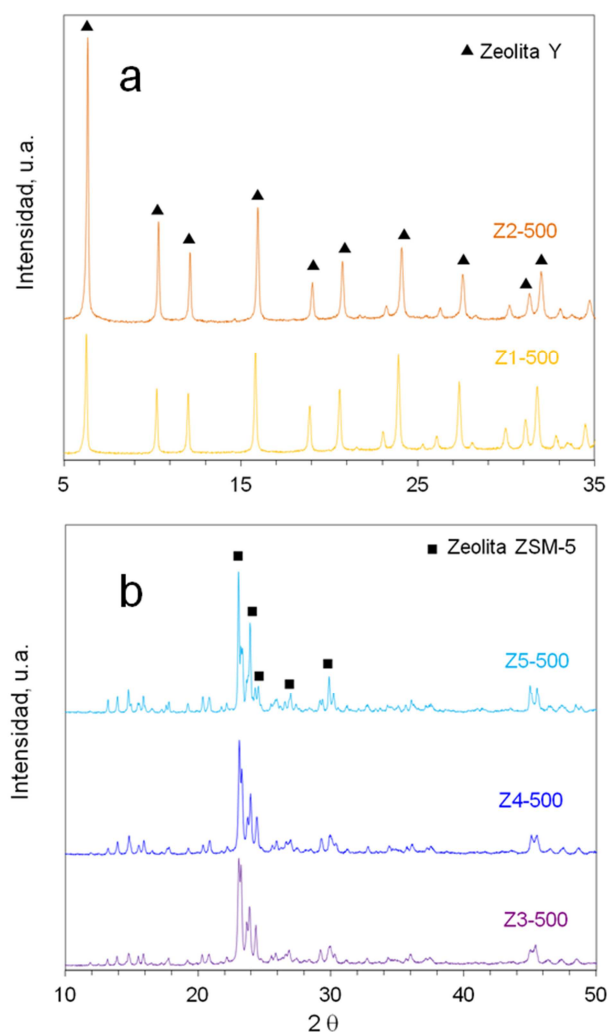


Figura 3. 3. Difractogramas de rayos X de las zeolitas tratadas a 500 °C: (a) zeolitas con estructura FAU y (b) zeolitas con estructura MFI. Fases cristalinas: (▲) zeolita Y y (■) zeolita ZSM-5.

Como cabía esperar, las zeolitas Z1 y Z2 presentan la misma estructura cristalina tipo FAU (ICSD 049553) y las zeolitas Z3, Z4, y Z5 muestran la estructura típica MFI (ICSD 068734), de acuerdo con los datos publicados en el Atlas de las Zeolitas y con los patrones proporcionados por la Asociación Internacional de la Zeolita (IZA), no observándose la presencia de otras fases cristalinas diferentes a las correspondientes a las estructuras zeolíticas FAU y MFI [4]. En todos los casos, se ha observado un alto grado de cristalinidad, con picos de reflexión estrechos y bien definidos [5]. La cristalinidad relativa de las zeolitas se ha calculado utilizando la intensidad del pico principal a 6,3° para las zeolitas Y y a 23° para las zeolitas ZSM-5, en el patrón de rayos X. Para cada serie de zeolita, es decir, aquellas con estructura MFI y FAU, se ha definido el pico de la zeolita con mayor intensidad asignándole un valor de 100 % de cristalinidad (Z2 y Z5) y se ha relacionado con la intensidad del resto de la serie [6]. Así, en el caso de las zeolitas Y la muestra Z1 obtiene un valor de cristalinidad relativa del 44 % y en el caso de las zeolitas ZSM-5 se obtienen valores de 78 y 82 % para las

muestras Z3 y Z4 respectivamente. Por tanto, al aumentar la relación Si/Al también se observa un aumento en la intensidad del pico centrado a 6,3° y 23° en la zeolita Y y la zeolita ZSM-5 respectivamente [7]. Shirazi et al. observaron que al aumentar el contenido en aluminio de la zeolita disminuía el tamaño de cristal, demostrando de manera convincente que el tamaño y la morfología de los cristales dependen de la relación molar Si/Al utilizada. En su estudio obtuvieron un aumento del tamaño medio de cristal de 1 a 10 μm para zeolitas ZSM-5 con relaciones Si/Al de 10 y 50 [1].

Asimismo, la relación Si/Al de la zeolita puede modificar el tamaño de celda unitaria. Se han determinado los parámetros de celda mediante difracción de rayos X utilizando radiación Cu-K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ y un refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld [8, 9]. La estructura del cristal de las muestras Z1 y Z2 se ha refinado usando el grupo espacial cúbico de zeolita $Fd\bar{3}m$, mientras que las zeolitas con estructura MFI Z3-Z5 se han refinado considerando un grupo espacial monoclinico $P2_1/n$. Las zeolitas Z1 y Z2 presentaron un parámetro de celda de $a = 24,4059(6) \text{ \AA}$ y $a = 24,2728(11) \text{ \AA}$, respectivamente. Estos resultados indican que el parámetro de celda disminuye con el aumento de la relación Si/Al como se puede observar a partir de los difractogramas recogidos en la Figura 3. 4.

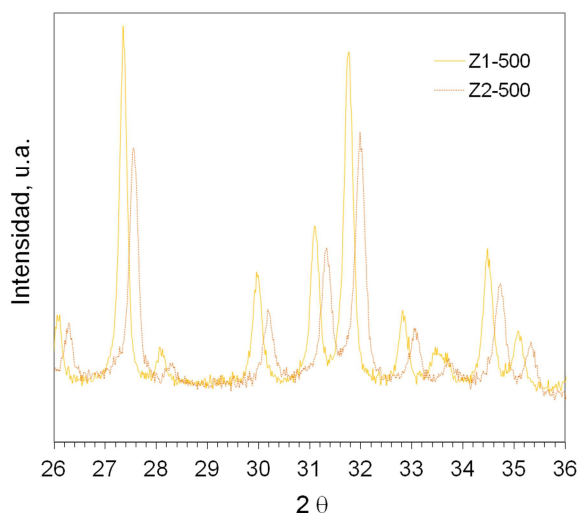


Figura 3. 4. Cambios en la posición de los picos de difracción para zeolita Y tratadas a 500 °C.

Por otro lado, las diferencias en los parámetros de celda para las zeolitas ZSM-5 no fueron tan significativas, obteniendo valores para la Z4 de $a = 19,9379(17) \text{ \AA}$, $b = 20,1940(21) \text{ \AA}$, $c = 13,4108(12) \text{ \AA}$ y para Z5: $a = 19,9236(9) \text{ \AA}$, $b = 20,1512(9) \text{ \AA}$, $c = 13,4041(6) \text{ \AA}$.

3.1.1.4 Microscopía electrónica

Con el objetivo de corroborar la estructura de las zeolitas, se han realizado imágenes mediante microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la Figura 3. 5 se representa un ejemplo del resultado que se ha obtenido para la muestra con estructura FAU (Z2).

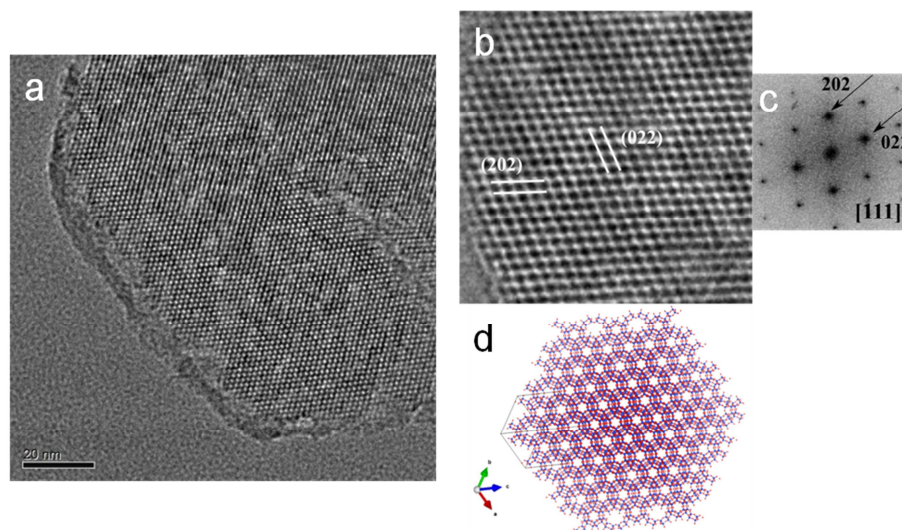


Figura 3. 5. Análisis HRTEM de la muestra Z2: (a) imagen HRTEM, (b) imagen HRTEM ampliada, (c) patrón de difracción y (d) modelo de estructura atómica.

En dicha imagen, se observa la estructura ordenada microporosa de esta zeolita (Figura 3. 5(a)). Para poder realizar un análisis más en detalle de la estructura de la zeolita, en la Figura 3. 5(b) se muestra una zona ampliada de la imagen orientada a lo largo de la dirección $[1\ 1\ 1]$ e indicando los planos cristalográficos. Así, la Figura 3. 5(c) presenta la transformada de Fourier para esta imagen y se indexa de acuerdo a los datos cristalográficos. Finalmente en la Figura 3. 5(d) se ha representado la estructura atómica de la zeolita orientada en la misma dirección, para hacerla coincidente con las imágenes anteriores.

Asimismo, se ha analizado de la misma manera la muestra Z5 con estructura MFI y los resultados se presentan en la Figura 3. 6. De nuevo, se confirma la estructura microporosa ordenada de la zeolita y la periodicidad de la estructura coincide con los parámetros de celda de la estructura monoclinica con un grupo espacial $P2_1/n$ calculados por difracción de rayos X. En el caso de la estructura MFI se han indexado los planos $(1\ 0\ 0)$ y $(0\ 1\ 0)$ a lo largo de la dirección $[001]$.

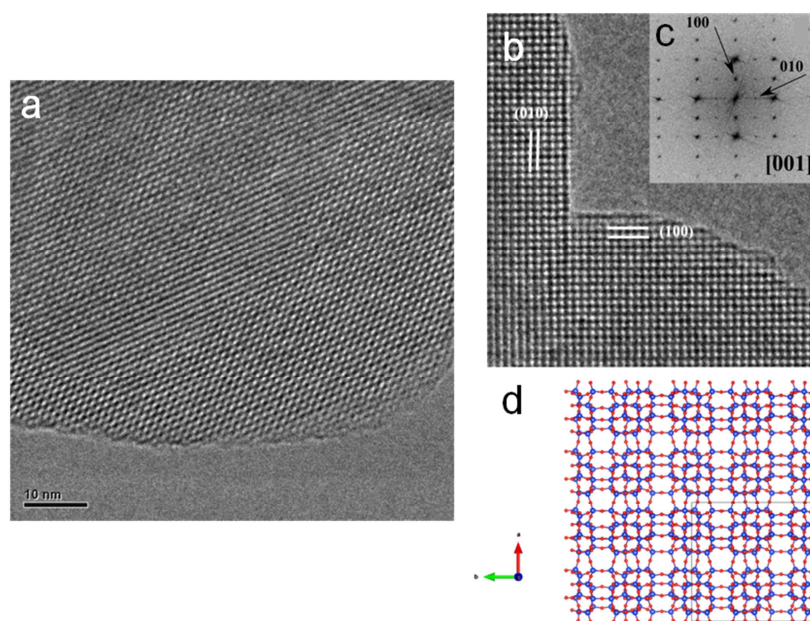


Figura 3. 6. Análisis HRTEM de la muestra Z5: (a) imagen HRTEM, (b) imagen HRTEM ampliada, (c) patrón de difracción y (d) modelo de estructura atómica.

Por lo tanto, con estos resultados se han confirmado el ordenamiento microporoso de las distintas estructuras zeolíticas utilizadas en esta memoria, coincidiendo con los encontrados en la bibliografía [10]

3.1.1.5 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

En la Tabla 3. 2 se muestran las principales propiedades texturales de las zeolitas comerciales Z1-Z5 sin tratar térmicamente y tratadas a 500 °C obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂. El volumen y tamaño de microporo se ha calculado seleccionando un rango de baja presión parcial entre 0-0,1 empleando el método de *Hovarth-Kawazoe* (H-K) y la aproximación de *Saito-Foley*.

De acuerdo con la bibliografía, se ha obtenido un tamaño medio de poro de 0,70 nm para las zeolitas Y y de 0,50 nm aproximadamente para las zeolitas con estructura MFI, en línea con los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión [11]. Las zeolitas con estructura FAU (Z1 y Z2), presentan un área BET entre 600-870 m² g⁻¹ y un volumen de poro superior que las zeolitas con estructura MFI (Z3, Z4 y Z5). Las zeolitas ZSM-5 presentan un área superficial muy similar alrededor de 400-450 m² g⁻¹. Además, en el caso de las zeolitas con estructura FAU, se han detectado mesoporos de 10 y 17 nm, que pueden ser atribuidos al proceso de desaluminización llevado a cabo durante la síntesis para obtener la relación Si/Al deseada [12]. En general, el tratamiento térmico de las zeolitas conduce a un aumento del área BET y del volumen de poro, asociado a un aumento de la mesoporosidad.

Tabla 3. 2. Propiedades texturales de las zeolitas tratadas a 500 °C.

Muestra	Estructura	T _{trat.} °C	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ molar	Área BET m ² g ⁻¹	V _p			Tamaño medio de poro	
					V _T	micro cm ³ g ⁻¹	meso	micro nm	meso
Z1	Zeolita Y	rt	5	607	0,35	0,25	0,10	0,70	10
		500		669	0,39	0,25	0,14	0,70	10
Z2	Zeolita Y	rt	80	826	0,48	0,36	0,12	0,70	17
		500		872	0,56	0,36	0,20	0,70	17
Z3	ZSM-5	rt	23	352	0,18	0,14	0,04	0,50	-
		500		404	0,19	0,14	0,05	0,50	-
Z4	ZSM-5	rt	80	447	0,26	0,18	0,08	0,50	-
		500		456	0,26	0,18	0,08	0,50	-
Z5	ZSM-5	rt	280	402	0,17	0,14	0,03	0,50	-
		500		445	0,17	0,14	0,03	0,50	-

En las Figura 3. 7 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las zeolitas tratadas a 500 °C. Según la clasificación de la IUPAC, todas las zeolitas presentan una isoterma Tipo I, característica de sólidos microporosos con un ciclo de histéresis H4 a una presión parcial de 0,4 [13]. El bucle de histéresis observado a P/P₀ alrededor de 0,4 se asigna a fenómenos de condensación capilar, dando lugar a un pico falso en la curva de distribución de tamaño de poro [14].

En el caso de la zeolita ZSM-5 con alto contenido en silicio utilizada en este estudio (Z5), además se ha observado un bucle de histéresis en la región de baja presión parcial alrededor de 0,1-0,3. Este bucle de histéresis también se ha observado en las muestras tratadas a diferentes temperaturas (500-800 °C) y es similar a los descritos para la silicalita-1 (formada exclusivamente por silicio), análoga a la ZSM-5. El origen de este bucle de histéresis se ha discutido en la bibliografía. Algunos autores como Tao et al. sugieren que la adsorción de nitrógeno en la zeolita implica primero el llenado de los canales seguido por la adsorción en la inserción del canal, siendo este último proceso el que conduce al escalón [15]. Otros autores como Rouquerol et al. proponen que este bucle de histéresis es típico de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y que en el caso del Ar, tiene lugar a una presión parcial mucho menor, asociada a las diferencias en las propiedades electrónicas de ambos adsorbatos [16, 17]. Así, el origen de este bucle se ha asociado a la reorientación de las moléculas de N₂ para permitir una interacción más favorable cuadrupolo-cuadrupolo. La estructura de la zeolita MFI es similar a un sistema de canales tubulares, donde la adsorción ocurre primero en sitios de alta energía y después alrededor de moléculas absorbidas formando racimos. Además, la presencia de defectos de cristal, el contenido de silicio o el tamaño de cristal de zeolita también influyen en las características de su bucle de histéresis [15].

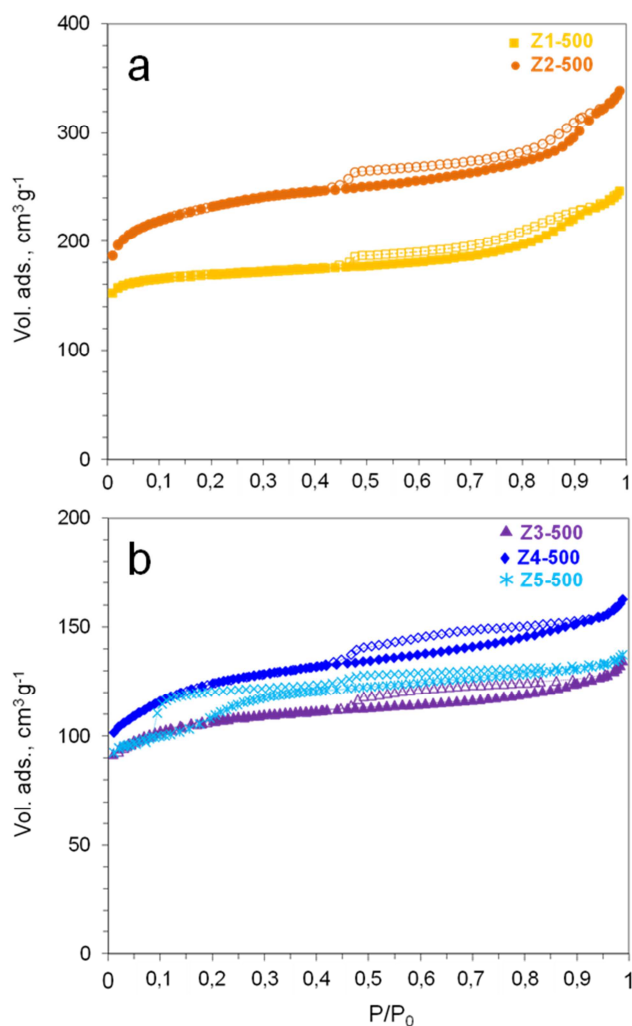


Figura 3. 7. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para las zeolitas comerciales tratadas a 500 °C: (a) zeolitas Y (Z1 y Z2) y (b) zeolitas ZSM-5 (Z3, Z4 y Z5).

3.1.1.6 Capacidad de adsorción

Tal y como se ha demostrado en los apartados anteriores, la zeolita tiene un elevada área superficial así como volumen de microporos y son materiales ampliamente utilizados como adsorbentes, siendo esta una de sus principales aplicaciones. En este apartado se ha analizado la capacidad que presentan las zeolitas en la adsorción de las dos moléculas contaminantes modelos seleccionadas en este trabajo, el formaldehído (HCHO) y el tricloroetileno (C₂HCl₃). Este estudio se ha realizado en condiciones de flujo continuo, haciendo pasar un flujo de aire con una determinada concentración de contaminante por el material hasta su saturación. Como se ha detallado en el Capítulo 2 de este trabajo, la concentración de los contaminantes se ha fijado en 15 ppm para formaldehído a un caudal de 700 mL min⁻¹ y 25 ppm para el tricloroetileno a un caudal de 300 mL min⁻¹, utilizando una masa de fotocatalizador

total de 30 mg. En la Figura 3. 8 se muestran los datos que se han obtenido para las zeolitas sin y con tratamiento térmico en la adsorción de HCHO y C₂HCl₃.

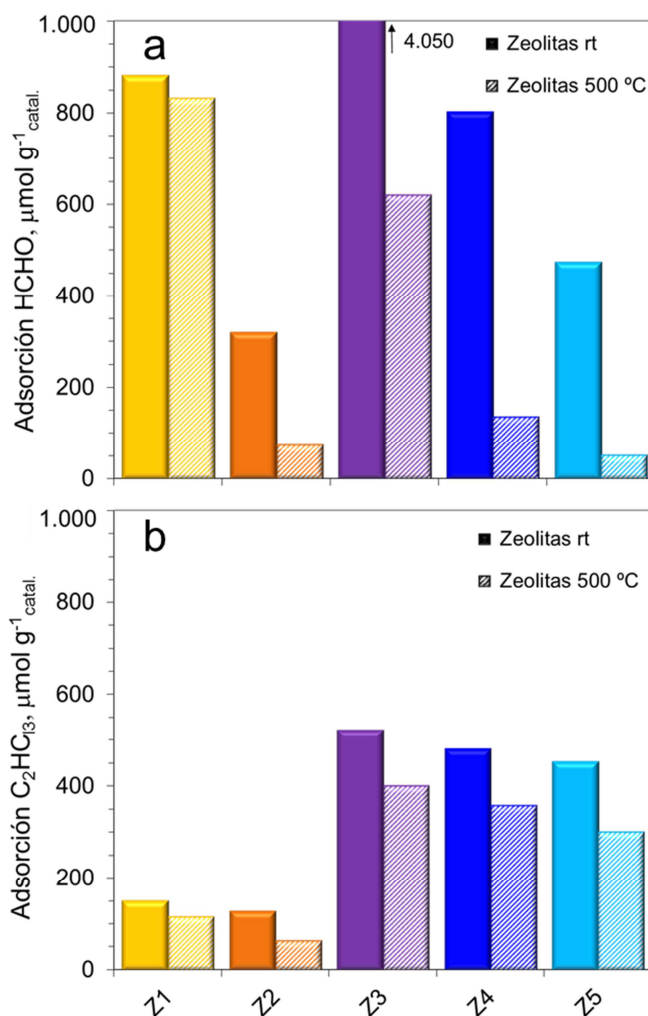


Figura 3. 8. Capacidad de adsorción para las zeolitas comerciales sin tratar y tratadas térmicamente de: (a) formaldehído y (b) tricloroetileno.

Los resultados indican una disminución de la capacidad de adsorción para el HCHO y para el C₂HCl₃ al tratar térmicamente el material. Por un lado, los $\mu\text{mol g}^{-1}\text{ catal.}$ adsorbidos de HCHO de las muestras tratadas térmicamente se reducen considerablemente respecto a las zeolitas sin tratar, excepto para la muestra Z1 (Figura 3. 8(a)). Este efecto es especialmente notable en las zeolitas con estructura MFI en las que se reduce la capacidad de adsorción entre un 85-90 % en las muestras tratadas. Asimismo, en la zeolita con estructura FAU y una relación SiO₂/Al₂O₃ = 80 (Z2) su capacidad de adsorción disminuye un 70 % cuando se trata térmicamente. De esta manera, la muestra Z5 tratada térmicamente es la muestra que presenta menor capacidad de adsorción de HCHO. Cabe destacar la alta capacidad de adsorción de HCHO de la muestra Z3, que decrece considerablemente al calcinar la muestra. Esta elevada capacidad de adsorción se puede atribuir a algún compuesto utilizado en la síntesis que tenga

una alta afinidad por el HCHO y que puede ser eliminado durante el tratamiento térmico. Además, se observa que la relación SiO₂/Al₂O₃ influye fuertemente en la capacidad de adsorción del aldehído.

Por otro lado, en la adsorción de C₂HCl₃ al tratar térmicamente el material se disminuye su capacidad de adsorción pero en menor grado que en el caso del formaldehído (Figura 3. 8(b)). Esta disminución corresponde a valores por debajo del 30 % y aumenta al incrementar la relación SiO₂/Al₂O₃. La adsorción de C₂HCl₃ de las zeolitas sin tratar y tratadas térmicamente siguen la misma tendencia, las zeolitas con estructura MFI adsorben más que las zeolitas con estructura FAU y disminuye con el aumento de la relación SiO₂/Al₂O₃.

Las muestras Z2 y Z4 con igual relación Si/Al pero distinta estructura, han servido para comparar la influencia de la estructura de la zeolita en la capacidad de adsorción. Así, tanto para formaldehído como para tricloroetileno la adsorción es superior para la zeolita ZSM-5 en comparación con la zeolita Y, a pesar de tener menor área BET y volumen de poro.

Si se presta atención a la capacidad de adsorción en función de la relación SiO₂/Al₂O₃, se observa una tendencia similar para ambos contaminantes, al aumentar el contenido en aluminio, es decir al disminuir la relación SiO₂/Al₂O₃, aumenta la capacidad de adsorción tanto para las zeolitas Y como para las ZSM-5. Al aumentar la relación Si/Al, aumenta la hidrofobia de la zeolita y por tanto tiene menos afinidad por las moléculas polares como el tricloroetileno y el formaldehído [18]. Algunos autores han asociado este efecto a que un aumento de la relación SiO₂/Al₂O₃ produce una reducción del tamaño de celda unidad de la zeolita, disminuyendo el volumen vacío y la cantidad de contaminante que puede adsorber [19]. Como se ha detallado anteriormente mediante el análisis de rayos X, en el caso de las zeolitas Y se ha detectado una disminución clara en el tamaño de celda unidad al aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃, lo que podría explicar estos resultados. Sin embargo, en las zeolitas ZSM-5 no se han observado diferencias significantes en el tamaño de celda y por tanto este factor parece no ser determinante en la capacidad de adsorción. Asimismo, otros autores han relacionado la adsorción de VOCs en las zeolitas con su acidez. Takeuchi et al. estudiaron la adsorción de agua en zeolitas ZSM-5 y zeolitas Y con distinta relación SiO₂/Al₂O₃ y observaron que las zeolitas con bajo contenido de Al₂O₃ adsorben menor cantidad de agua que las zeolitas con alto contenido. Estos autores relacionaron la naturaleza del enlace con la interacción en la adsorción. Así, el enlace Si-O es un enlace covalente, mientras que el enlace Al-O tiene una combinación de 40 % de enlaces covalentes y 60 % de enlaces iónicos. Las moléculas de agua al estar fuertemente polarizadas podrían interaccionar con las superficies catiónicas en lugar de con superficies neutras o aniónicas. Además, el incremento del aluminio en la estructura de la zeolita da lugar a acidez que podría promover la adsorción de moléculas polares en comparación con zeolitas puramente silíceas. Esta interpretación explicaría que la adsorción de VOCs depende fuertemente de la relación SiO₂/Al₂O₃ [20, 21].

Así, las zeolitas tienen una elevada capacidad de adsorción de formaldehído y menor capacidad en el caso del compuesto organoclorado, que disminuye con el proceso de

tratamiento térmico. En todas las zeolitas se ha observado que la adsorción no depende del área superficial y que la relación Si/Al así como la estructura de la zeolita son factores determinantes en la capacidad de adsorción.

3.2 FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS ZEOLITA/TiO₂ PREPARADOS POR EL MÉTODO DE IMPREGNACIÓN HÚMEDA INCIPIENTE

Uno de los métodos más eficientes en la preparación de catalizadores soportados es el método de impregnación húmeda incipiente, ya que permite mejorar la dispersión del catalizador sobre el soporte. Siguiendo estos resultados, en este apartado se han preparado sistemas zeolita/TiO₂ mediante este método, utilizando nanopartículas de un sol de TiO₂ como precursor. Para preparar las muestras, se han seleccionado las diferentes zeolitas comerciales caracterizadas en el apartado anterior. En este apartado se muestran los resultados obtenidos para los sistemas bifuncionales zeolita/TiO₂ así como para el TiO₂ xerogel obtenido de la deshidratación del sol de TiO₂.

3.2.1 Influencia del contenido en TiO₂

En primer lugar se ha analizado la influencia del contenido en TiO₂ en las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas de los híbridos zeolita/TiO₂. Para ello se ha elegido la zeolita Z3 y se ha incorporado el óxido de titanio por impregnación húmeda incipiente, adicionando un volumen de sol de acuerdo con el volumen de poros de la zeolita, hasta alcanzar un contenido en TiO₂ entre el 4-16 % peso. Después, las muestras se han calcinado a 500 °C durante tres horas. En la Tabla 3. 3 se recogen los resultados obtenidos mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂ para las muestras de esta serie así como para el TiO₂ xerogel.

Tabla 3. 3. *Propiedades texturales del TiO₂ xerogel y las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por el método de impregnación húmeda incipiente.*

Muestra	Material	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	TiO ₂ %	Área BET m ² g ⁻¹	V _p			Tamaño medio de poro	
					V _T	micro cm ³ g ⁻¹	meso	micro nm	meso
Ti-Xg	TiO ₂	-	100	149	0,24	-	0,28	-	7
Z1I3	Zeolita Y	5	8	589	0,41	0,22	0,19	0,66	12
Z2I3	Zeolita Y	80	8	776	0,51	0,30	0,21	0,69	14
Z3I2	ZSM-5	23	4	390	0,26	0,16	0,08	0,53	-
Z3I3	ZSM-5	23	8	379	0,24	0,15	0,09	0,47	-
Z3I4	ZSM-5	23	16	274	0,26	0,11	0,15	0,52	-
Z4I3	ZSM-5	80	8	422	0,27	0,16	0,11	0,49	-
Z5I3	ZSM-5	280	8	338	0,24	0,15	0,09	0,48	7

El área BET del Ti-Xg obtenido de la deshidratación del sol de TiO₂, es de alrededor de 149 m² g⁻¹ y presenta un volumen de mesoporos de 0,28 cm³ g⁻¹, asociado a la separación entre partículas o agregados [22]. Al aumentar el contenido en TiO₂ impregnado en la zeolita (Z3I2, Z3I3 y Z3I4), el área BET se reduce. Esta reducción es más acentuada cuanto mayor es el contenido en óxido de titanio, disminuyendo 10 m² g⁻¹ cuando se incorpora un 4 % peso y alrededor de 100 m² g⁻¹ con un 16 %. Así, en este último, el área BET disminuye 130 m² g⁻¹ respecto a la zeolita de referencia. Sin embargo, la variación del contenido en TiO₂ no parece afectar al volumen total de poro, manteniéndose constante entre 0,24-0,26 cm³ g⁻¹. Los valores del volumen de poro en función del tamaño, muestran una disminución de los microporos y un aumento en el volumen de mesoporos según se aumenta el contenido en semiconductor. De esta manera, aunque el volumen total de poros se mantiene constante existe una variación en la cantidad asociada a cada tamaño. Finalmente, el tamaño medio de microporo no se ve influenciado por el contenido en TiO₂.

La Figura 3. 9 muestra la variación de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para la muestra preparada por impregnación húmeda incipiente (Z3Iy) variando el contenido en óxido de titanio del 8 al 16 % peso, incluyendo la zeolita tratada térmicamente (Z3) y el TiO₂ de referencia (Ti-Xg).

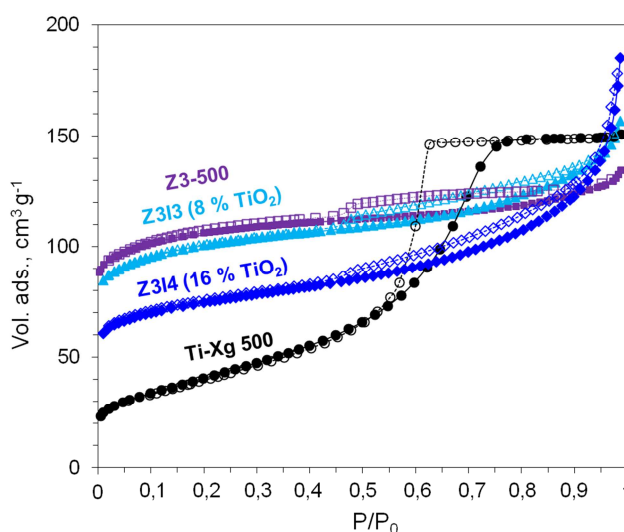


Figura 3. 9. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por impregnación húmeda incipiente con distinto contenido en TiO₂, Ti-Xg y Z3.

Como se ha analizado en el apartado anterior, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC la zeolita Z3 tiene una isoterma Tipo I característica sólidos microporosos con un ciclo cerrado de histéresis H4 a presión parcial de 0,4. El Ti-Xg presenta una isoterma Tipo IV, característica de materiales mesoporosos y presenta un límite de adsorción a alta presión parcial [23]. Finalmente, los sistemas zeolita/TiO₂ preparados por impregnación húmeda incipiente con un contenido en TiO₂ entre el 8-16 % peso (Z3I3 y Z3I4) muestran una mezcla

de isoterma Tipo I y IV, característica de materiales microporosos con el desarrollo de mesoporosidad [24]. Al incorporar el TiO₂ en la zeolita se produce una disminución en la porosidad, probablemente debida al bloqueo de los microporos por parte de las nanopartículas de TiO₂. Cuanto mayor es la cantidad de TiO₂ incorporada, mayor es la reducción del volumen de poros y más se asemeja la isoterma a la del TiO₂.

Se han realizado análisis de difracción de rayos X de las muestras preparadas por impregnación húmeda incipiente con distinto contenido en TiO₂, para analizar su influencia en la estructura de la zeolita. Los difractogramas de rayos X en el intervalo 2θ = 10-80° para la muestra Z3 variando el contenido en TiO₂ entre un 4 y 16 % peso, junto con la zeolita Z3 y el TiO₂-xerogel como referencia, se muestran en Figura 3. 10.

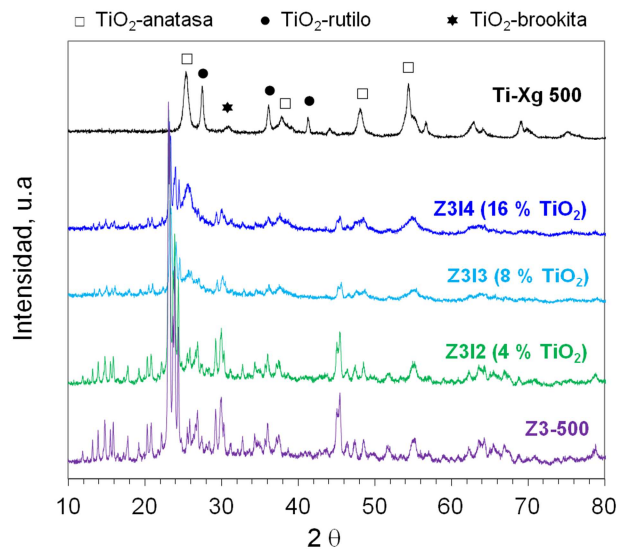


Figura 3. 10. Difractogramas de rayos X de las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por impregnación húmeda incipiente con distinto contenido en TiO₂, Z3 y Ti-Xg.

La zeolita Z3 tiene una estructura cristalina con picos bien definidos atribuidos a la estructura MFI [2, 25]. El TiO₂ xerogel, está formado por la fase cristalina TiO₂-anatasa con los picos de difracción correspondientes a 25°, 38° y 48° para los planos (1 0 1), (0 0 4) y (2 0 0), la fase cristalina TiO₂-rutilo con los picos de difracción 27° y 36° para los planos (1 1 0) y (1 0 1) y una pequeña contribución de TiO₂-brookita con un pico a 31° para el plano (1 2 1) [23]. Los cálculos del tamaño medio de cristal aplicando la ecuación de Scherrer para los picos correspondientes a los planos de difracción de la fase cristalina TiO₂-anatasa (1 0 1), TiO₂-rutilo (1 1 0) y TiO₂-brookita (1 2 1), corresponden con un tamaño medio de cristal de 8 nm, 20 nm y 5 nm respectivamente. Además se ha calculado la proporción de óxido de titanio de cada fase cristalina a partir de las siguientes ecuaciones (Ec. 3.1, Ec. 3.2 y Ec. 3.3) [26]:

$$W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \times 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$W_R = \frac{A_R}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \times 100 \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$W_B = \frac{k_B A_B}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \times 100 \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde W_A , W_R y W_B son las fracciones en tanto por ciento en peso de anatasa, rutilo y brookita respectivamente, A_A , A_R y A_B corresponden a las integrales de las intensidades de los picos TiO₂-anatasa (1 0 1), TiO₂-rutilo (1 1 0) y TiO₂-brookita (1 2 1) considerando los coeficientes optimizados $k_A = 0,886$ y $k_B = 2,721$. Siguiendo estas ecuaciones, la muestra Ti-Xg está formada por un 59 % de anatasa, 28 % rutilo y 14 % brookita. Independientemente del contenido en TiO₂ incorporado, en todos los sistemas bifuncionales zeolita/TiO₂ preparados por impregnación húmeda incipiente se ha identificado la estructura de la zeolita FAU o MFI en los difractogramas [2, 25]. Se han comparado los picos correspondientes a la estructura de la zeolita con respecto a los mostrados para los sistemas zeolita/TiO₂ y se ha comprobado que existe una pequeña disminución de estos, más acentuada cuanto mayor es el contenido en TiO₂ incorporado. Este efecto de dilución es más evidente en las fases cristalinas del TiO₂, ya que en las muestras con un contenido en TiO₂ del 4 y 8 % peso, no aparecen los picos atribuidos a las fases cristalinas TiO₂-anatasa, TiO₂-rutilo y TiO₂-brookita. Este hecho sugiere que existe una buena dispersión del TiO₂ en la zeolita que impide el crecimiento de dominios cristalinos de TiO₂ de tamaño adecuado para ser detectado mediante esta técnica, como se había observado anteriormente para muestras preparadas con silicatos de magnesio y TiO₂ [27]. Únicamente en las muestras preparadas con un 16 % peso de TiO₂ se puede apreciar la aparición del pico correspondiente a la fase cristalina TiO₂-anatasa (1 0 1). A pesar de que el sol de TiO₂ contiene otras formas cristalinas como rutilo o brookita, estas fases no se detectan cuando se mezcla con la zeolita (Z3I4). Guesh et al. observaron este mismo resultado e indicaron que de alguna manera la presencia de zeolita retrasa la transición de la fase anatasa a la fase más estable de TiO₂, rutilo [24]. Takeuchi et al. estudiaron catalizadores basados en TiO₂/ZSM-5 con un contenido de TiO₂ del 10 % y no mostraron picos significativos en los difractogramas de rayos X asociados a partículas de TiO₂; sin embargo, cuando el contenido de TiO₂ se incrementó hasta 20 % peso, aparecieron picos de difracción atribuidos a la estructura TiO₂-anatasa.

Además, se ha estudiado el efecto que produce la incorporación de un 8 % de TiO₂ en la zeolita, así como su distribución en el aluminosilicato mediante microscopía electrónica. En la Figura 3. 11 se representa el análisis SEM-EDX con la distribución de los elementos O, Si y Ti en la muestra Z3I3.

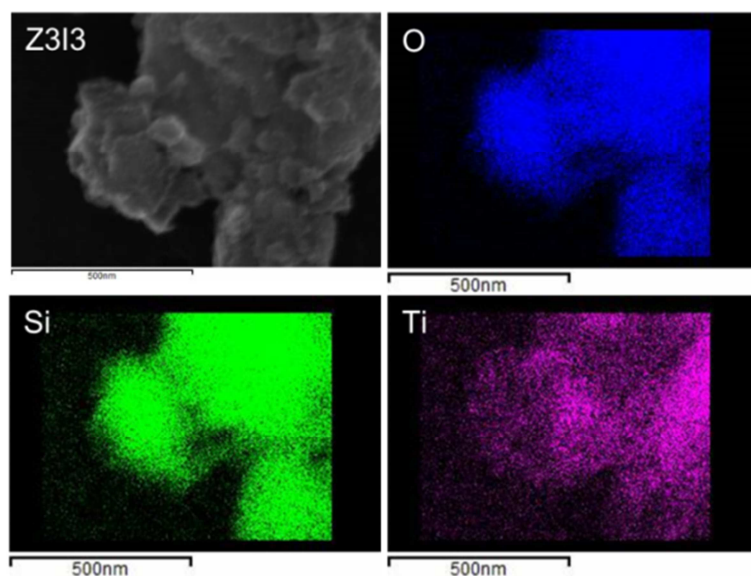


Figura 3. 11. Micrografías SEM-EDX de la muestra Z3I3.

En el análisis SEM-EDX de la muestra Z3I3 se puede apreciar la distribución del TiO₂ en la zeolita. El TiO₂ está distribuido en la zeolita con un alto grado de homogeneidad, estando presente en casi el total de la superficie analizada.

A continuación se ha analizado la influencia del TiO₂ en la actividad fotocatalítica para la degradación de formaldehído de los híbridos zeolita/TiO₂ preparados. Los experimentos se llevaron a cabo variando el tiempo de residencia y manteniendo constante la cantidad de fotocatalizador. La Figura 3. 12 muestra la evolución de la conversión de formaldehído para un contenido en TiO₂ entre 4 -16 % peso a distintos caudales.

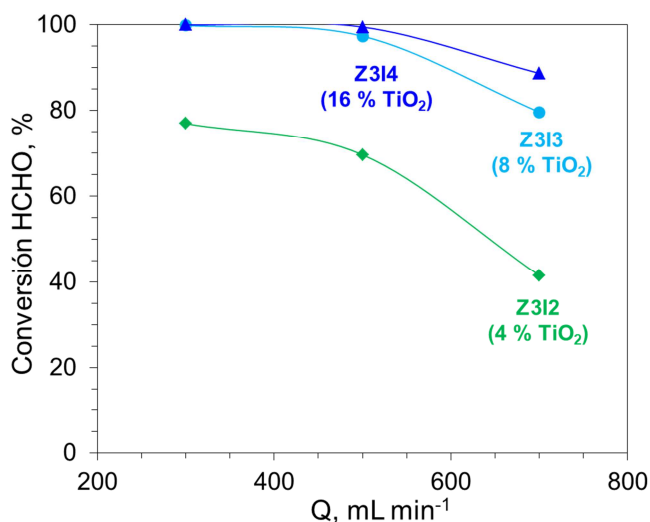


Figura 3. 12. Conversión de formaldehído de las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por impregnación húmeda incipiente con distinto contenido en TiO₂. Condiciones de operación: caudal total $F = 300-900 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de formaldehído $[HCHO] = 15 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $tr = 0,40-1,2 \text{ s}$.

Como se puede observar en la gráfica, al aumentar el contenido en óxido de titanio aumenta la actividad fotocatalítica. La incorporación de 4 % peso de TiO₂ a la zeolita da como resultado un valor máximo de conversión de HCHO del 80 % a 300 mL min⁻¹. Un aumento adicional del contenido en TiO₂ a un 8 % peso, mejora la actividad fotocatalítica notablemente respecto a Z3I2, en un 40 % (Z3I3). Sin embargo, el aumento en el contenido en TiO₂ del 8 al 16 % resulta en un ligero incremento de la conversión de formaldehído de tan solo un 10 % a 700 mL min⁻¹, probablemente debido a la limitación en el número de fotones adsorbidos en el TiO₂ [28]. En general, cuanto mayor es la cantidad de TiO₂, mayor será la velocidad de reacción, debido al aumento del número de centros activos donde tiene lugar el proceso fotocatalítico. Asimismo, cuanto más contenido en TiO₂ también se provoca una mayor agregación de las partículas de TiO₂ en la superficie de la zeolita y una disminución de la superficie específica, dando lugar a una reducción de la velocidad de reacción.

Teniendo en cuenta las propiedades texturales y estructurales de los fotocatalizadores Z3Iy preparados con diferentes porcentajes en TiO₂, la incorporación de un 8 % peso de TiO₂ en la zeolita da lugar a un sistema bifuncional con elevada área superficial de 379 m² g⁻¹, alto volumen de microporos de 0,15 cm³ g⁻¹ y mesoporos 0,09 cm³ g⁻¹ y buena dispersión del óxido de titanio sobre la estructura cristalina de la zeolita además de una alta eficiencia fotocatalítica. De acuerdo con los resultados obtenidos, se ha seleccionado un contenido en TiO₂ del 8 % peso como la cantidad más óptima para la preparación de los sistemas híbridos ZxIy. Este contenido combina sencillez en el proceso de preparación y unas buenas propiedades texturales y fotocatalíticas.

3.2.2 Influencia de la estructura de la zeolita y la relación SiO₂/Al₂O₃

Conforme al estudio anterior, se han preparado sistemas híbridos ZxI3 con los cinco tipos de zeolita seleccionados y un contenido de TiO₂ del 8 % peso. Estas muestras se recogen en la Tabla 3. 3.

La incorporación de las nanopartículas de TiO₂ en los distintos tipos de zeolita, da lugar a una pequeña disminución en el área superficial de los materiales, una disminución en el volumen de microporos y un aumento en el volumen de mesoporos. En las zeolitas Y (Z1I3 y Z2I3), a pesar de la disminución en el área superficial se mantienen valores elevados alrededor de 600-800 m² g⁻¹ aproximadamente. Por otro lado, en las zeolitas ZSM-5 (Z3I3, Z4I3 y Z5I3), el área superficial se reduce ligeramente a valores entre 340-420 m² g⁻¹ aproximadamente, siendo mayor la reducción cuanto mayor es la relación SiO₂/Al₂O₃. El volumen total de poro se incrementa entre 0,05-0,10 cm³ g⁻¹ para las muestras Z3I3 y Z5I3 asociado a un aumento en el volumen de mesoporos y a un mantenimiento en el volumen de microporos. Además, en la muestra Z5I3 se observa la formación de poros de alrededor de 7 nm. Las isothermas de

adsorción-desorción de N₂ de todas las muestras ZxI3 presentan las características de ambos materiales con una mezcla de isothermas de Tipo I/Tipo II.

En todos los difractogramas de rayos X de las muestras ZxI3 se observan los picos de difracción correspondientes a la estructura cristalina de la zeolita con una pequeña disminución de la intensidad respecto a los obtenidos para las zeolitas de referencia. Los picos atribuidos a TiO₂-anatasa, TiO₂-rutilo y TiO₂-brookita no se aprecian en ninguna de las muestras.

Asimismo, se ha analizado la morfología de los sistemas zeolita/TiO₂ preparados por impregnación húmeda incipiente con los distintos tipos de zeolita mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Las micrografías HRTEM obtenidas para las muestras Z2I3 y Z3I3, seleccionadas como materiales representativos de las zeolitas Y y ZSM-5, se presentan en la Figura 3. 13(a) y (b) respectivamente. Además, se ha incluido junto con la muestra Z2I3 la microestructura de la zeolita Y (figura interior).

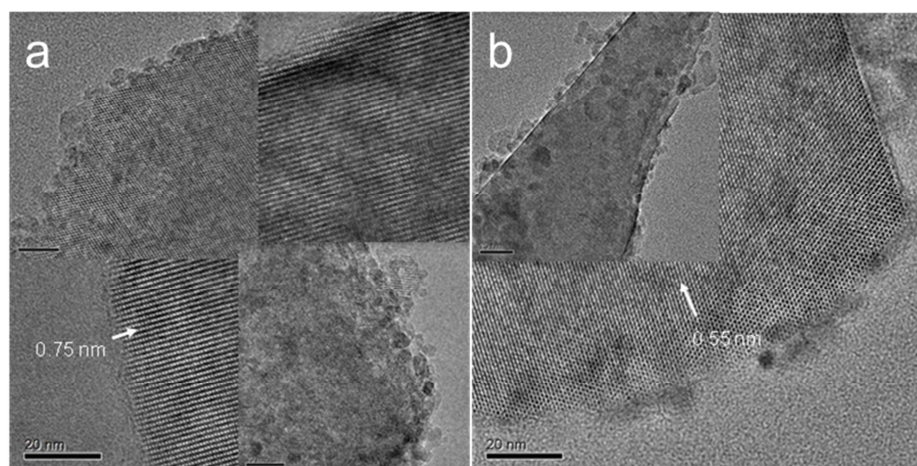


Figura 3. 13. Micrografías HRTEM de (a) Z2 y Z2I3 y (b) Z3I3.

Las micrografías obtenidas mediante esta técnica confirman la cristalinidad del material y la estructura microporosa ordenada de la zeolita Y, con un tamaño de microporo de 0,70 nm (Figura 3. 13(a)) y de 0,50 nm para la ZSM-5 (Figura 3. 13(b)) después de la incorporación de las nanopartículas de TiO₂. Independientemente de la estructura de la zeolita, se aprecia una distribución homogénea de las nanopartículas de TiO₂ con un tamaño medio de partícula de TiO₂ de 5 nm aproximadamente. Estas observaciones confirman los resultados obtenidos mediante el análisis SEM-EDX. El tamaño nanométrico de las partículas de TiO₂ podría explicar la falta de picos de difracción para las fases cristalinas TiO₂ en los difractogramas de rayos X de los sistemas híbridos con un contenido de TiO₂ igual o inferior al 8 % peso. Estos resultados indican que el método de impregnación húmeda incipiente utilizando un sol ácido de TiO₂, permite obtener materiales híbridos con un alto grado de dispersión del TiO₂ sobre la superficie de zeolitas microporosas y que la estructura de la zeolita no tiene una influencia apreciable en la dispersión del semiconductor.

Se ha analizado la influencia de la incorporación de un 8 % de TiO₂ en las distintas zeolitas en la capacidad de adsorción de HCHO y C₂HCl₃. En la Figura 3. 14 se muestran los micromoles adsorbidos de HCHO y C₂HCl₃ para estas muestras.

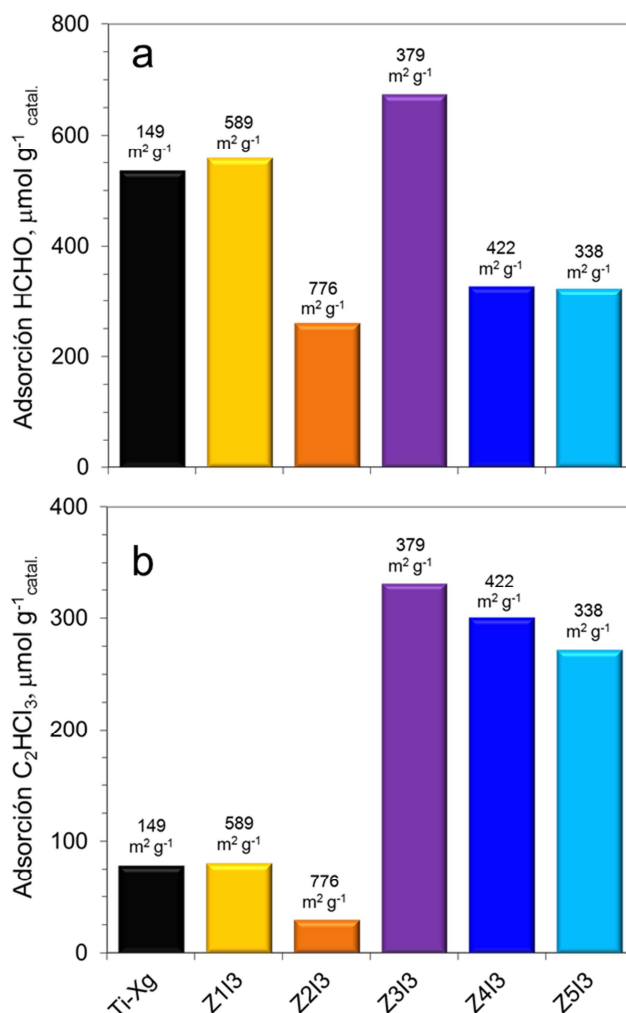


Figura 3. 14. Capacidad de adsorción para el Ti-Xg y la serie ZxI3 de: (a) formaldehído y (b) tricloroetileno.

A pesar de tener un área superficial inferior que las zeolitas, el Ti-Xg tiene una alta capacidad de adsorción de formaldehído, con un valor aproximado de 550 μmol g⁻¹ catal. La incorporación del TiO₂ en las zeolitas produce un aumento en la adsorción de formaldehído de la serie ZxI3 excepto para la zeolita Z1. Este efecto está relacionado con la alta capacidad de adsorción del óxido de titanio. Sin embargo, para la zeolita Z1 con alta capacidad de adsorción en sí misma, la incorporación de TiO₂ disminuye la capacidad de adsorción de HCHO. Los datos indican que no se puede establecer una relación directa entre el área superficial y la capacidad de adsorción. Asimismo, se ha observado un aumento en la capacidad de adsorción de formaldehído para la zeolita con mayor contenido en aluminio. Este valor está directamente

relacionado con la hidrofobia de la molécula y la acidez, como se ha explicado anteriormente. Por lo tanto, la adsorción de formaldehído en los híbridos Zxly, se incrementa al incorporar el TiO₂ en la zeolita excepto para el aluminosilicato con mayor capacidad de adsorción. Los sistemas Zxl3 siguen la misma tendencia de adsorción observada en las zeolitas, siendo independiente del área BET y disminuyendo al aumentar la relación Si/Al.

Al contrario que ocurría con el formaldehído, el TiO₂ tiene una baja capacidad de adsorción de tricloroetileno, con valores por debajo de los 100 $\mu\text{m g}^{-1}_{\text{catal}}$. En general, los sistemas híbridos Zxl3 disminuyen la capacidad de adsorción de C₂HCl₃ de las zeolitas, principalmente atribuido al menor contenido en zeolita en el sistema bifuncional. De la misma manera que en el caso del formaldehído, la adsorción del tricloroetileno parece ser independiente del área superficial, ya que las zeolitas con mayor área superficial (Z1I3 y Z2I3) son las zeolitas con menor capacidad de adsorción. Sin embargo, las zeolitas ZSM-5 con un área superficial menor, muestran una mayor capacidad de adsorción de C₂HCl₃. De nuevo, al aumentar la relación Si/Al disminuye la cantidad de C₂HCl₃ adsorbido, aunque de manera menos pronunciada que en el caso del formaldehído.

Con la finalidad de determinar la influencia de la naturaleza de la estructura de la zeolita (zeolita Y vs ZSM-5 con la misma relación SiO₂/Al₂O₃) y la relación SiO₂/Al₂O₃ en la actividad fotocatalítica, se ha analizado la eficiencia fotocatalítica de los sistemas zeolita/TiO₂ preparados por el método de impregnación húmeda incipiente con un 8 % peso de TiO₂. La actividad fotocatalítica en la degradación de HCHO, el área BET y la adsorción de cada muestra estudiada se han representado en la Figura 3. 15, junto con el TiO₂ de referencia.

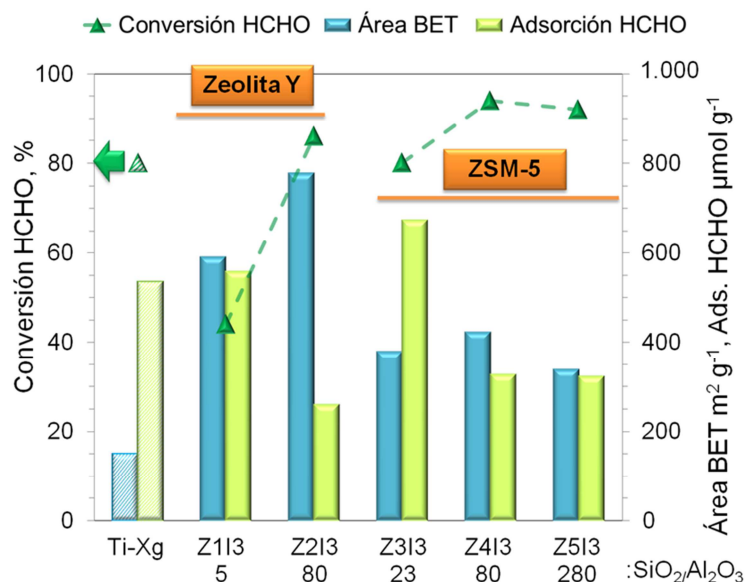
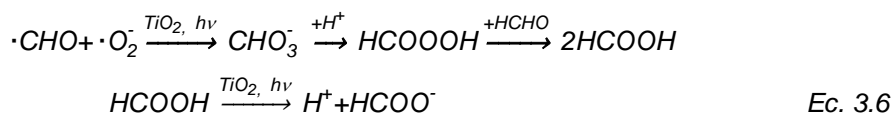


Figura 3. 15. Conversión de formaldehído para el Ti-Xg y las muestras Zxl3. Condiciones de operación: caudal total $F = 700 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de formaldehído $[\text{HCHO}] = 15 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $t_r = 0,55 \text{ s}$.

En los experimentos realizados con formaldehído ninguna de las zeolitas muestran actividad fotocatalítica intrínseca. Aunque en algunos trabajos han demostrado la formación de intermedios de reacción en la degradación de formaldehído, como el ácido fórmico, en las condiciones adecuadas de operación (humedad, tiempo de residencia, radiación), el HCHO puede ser totalmente oxidado obteniéndose como producto final de reacción CO₂ [29, 30]. En todos los ensayos que se han llevado a cabo en este trabajo utilizando balas de HCHO/N₂ únicamente se ha detectado CO₂ como producto de reacción, correspondiendo a un 100 % del HCHO degradado. Así, el mecanismo de degradación fotocatalítica de formaldehído puede ser descrito siguiendo las siguientes ecuaciones:



o



o



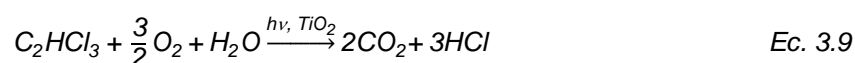
El Ti-Xg tiene una alta actividad fotocatalítica en la reacción de fotooxidación de formaldehído, con un valor de conversión en torno al 80 %. Todos los híbridos ZxI3, a pesar de la pequeña cantidad de TiO₂ incluida en estos (8 % peso de TiO₂), mejoran la fotoactividad del TiO₂ con la excepción de la muestra Z1. De hecho, si se tienen en cuenta los micromoles de formaldehído degradados por gramo de semiconductor, la muestra Z3I3 muestra un valor de 2,7 μmol g⁻²_{TiO₂} s⁻¹ mientras que el Ti-Xg registra tan sólo 0,2 μmol g⁻²_{TiO₂} s⁻¹. Comparando los resultados de conversión de las muestras Z2I3 y Z4I3, con igual relación SiO₂/Al₂O₃ pero distinta estructura (MFI y FAU), se puede observar una conversión del aldehído muy similar, con una ligera mejora del 5 % en la zeolita ZSM-5 respecto a la zeolita Y. Además, teniendo en cuenta los resultados anteriores, aunque el híbrido sintetizado con la zeolita Y tiene un mayor área superficial, la adsorción de HCHO es ligeramente superior para la muestra preparada con zeolita ZSM-5. Resultados similares obtuvieron Kuwahara y Yamashita en un estudio realizado con otras zeolitas en la reacción de fotodegradación de acetaldehído en aire [31].

Observando los resultados obtenidos con zeolitas con la misma estructura pero diferente relación SiO₂/Al₂O₃, como son Z1I3 vs Z2I3 y Z3I3 vs Z4I3 vs Z5I3, se puede apreciar la influencia que ejerce este parámetro en la actividad fotocatalítica. Tanto los sistemas

basados en zeolita Y como aquellos formados por ZSM-5, al aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃ en la zeolita, disminuye la capacidad de adsorción y aumenta la conversión de formaldehído, alcanzando un aumento del 10 % cuando se incrementa la relación SiO₂/Al₂O₃ de 23 a 280 para los sistemas ZSM-5/TiO₂. Sin embargo, cuando se varía la relación SiO₂/Al₂O₃ de 80 a 280 en las muestras Z4I3 y Z5I3, la conversión es muy similar indicando que a partir de una determinada relación SiO₂/Al₂O₃ el aumento no mejora la actividad fotocatalítica. Esta misma tendencia se ha observado en todos los caudales estudiados entre 300 y 1.100 mL min⁻¹. Resultados similares se han obtenido en otros estudios en la degradación de 2-propanol en agua y acetaldehído en aire, donde se ha establecido una fuerte dependencia de la actividad fotocatalítica asociada a las propiedades hidrófilas superficiales determinada por la relación SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita [31].

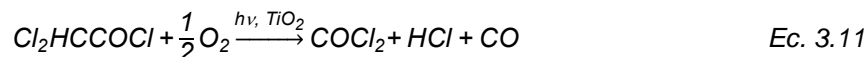
Cabe destacar que los híbridos con mayor capacidad de adsorción de formaldehído son los que menor conversión de este contaminante alcanzan. Estos resultados sugieren que una fuerte adsorción de formaldehído en la zeolita podría impedir el acceso del formaldehído a los centros activos del semiconductor y por lo tanto, podría ser la causa de una menor eficiencia fotocatalítica. Cuanto mayor es la relación SiO₂/Al₂O₃ significa que menor es la polaridad de la zeolita, ya que la alúmina actúa como un centro ácido que puede estabilizar reactivos intermedios [19]. Asimismo, las zeolitas con mayores relaciones SiO₂/Al₂O₃ muestran una naturaleza más hidrófoba, con independencia de la topología de la zeolita [31]. De esta manera, la relación SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita cambia la polaridad y el carácter hidrófobo de las zeolitas afectando a sus propiedades de adsorción y fotocatalíticas [32]. Por lo tanto, es importante establecer un balance adecuado entre área superficial y capacidad de adsorción, para optimizar lo máximo posible la fotoeficiencia en la degradación de HCHO. Además, la actividad fotocatalítica en la degradación de HCHO depende del contenido en TiO₂ y la capacidad de adsorción es inversa a la hidrofobia.

El comportamiento fotocatalítico de los materiales bifuncionales ZxI3 se ha estudiado en la reacción de fotooxidación de tricloroetileno. La reacción fotocatalítica de tricloroetileno es más compleja que la del formaldehído, ya que es una molécula con mayor número de átomos de carbono además de átomos de cloro. Dependiendo de las condiciones de operación se pueden formar subproductos no deseados de reacción. Algunos estudios indican la mineralización completa del tricloroetileno durante la reacción de fotooxidación con TiO₂. Sin embargo, un mayor número de trabajos en este campo indican la formación de productos clorados de oxidación parcial [33]. La ecuación ideal de la reacción fotocatalítica para la eliminación de tricloroetileno es la siguiente:



En esta reacción el tricloroetileno es completamente mineralizado a CO₂ y HCl, con la participación de moléculas de agua o grupos hidroxilos superficiales [34]. Sin embargo, estos

estudios se ha realizado sin presencia de vapor de agua humedad y por tanto se pueden formar diferentes subproductos de reacción según las ecuaciones recogidas en Ec. 3. 10 y Ec. 3. 11:



En la reacción fotocatalítica de tricloroetileno primero se formaría cloruro de dicloroacetilo (DCAC) y en una segunda reacción de oxidación podría dar lugar a la formación de COCl₂, HCl y CO. La formación de COCl₂ en la fotooxidación de tricloroetileno es ampliamente conocida y uno de los principales objetivos en la degradación de este contaminante es minimizar o anular la formación de este compuesto.

Por este motivo en los experimentos realizados para eliminar este compuesto, hay que seguir la evolución de otros compuestos como el COCl₂. La Figura 3. 16 muestra los resultados obtenidos en términos de conversión de tricloroetileno, selectividad a COCl₂, área BET y adsorción de tricloroetileno, para los diferentes sistemas bifuncionales Zxl3.

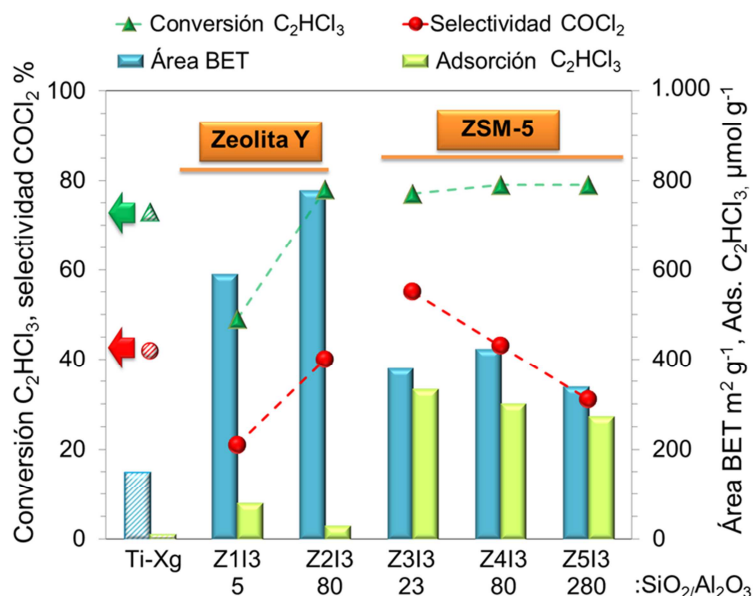


Figura 3. 16. Conversión de tricloroetileno para el Ti-Xg y las muestras Zxl3. Condiciones de operación: caudal total $F = 500 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de tricloroetileno $[C_2HCl_3] = 25 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $tr = 0,77 \text{ s}$.

Las zeolitas comerciales mostraron cierta actividad que podría estar asociada al contenido en hierro detectado mediante XRF (inferior al 0,1 %). En línea con los resultados obtenidos en la degradación de formaldehído, los híbridos zeolita/TiO₂ mejoran la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ xerogel, con la excepción de la muestra Z1I3. En esta reacción, la

adsorción de C₂HCl₃ es considerablemente superior para las zeolitas ZSM-5 respecto a las zeolitas Y. Ambos parámetros (adsorción y área BET), no parecen afectar significativamente a la actividad fotocatalítica obteniendo valores de conversión de C₂HCl₃ similares para todas las muestras preparadas. Además, a diferencia de la degradación de formaldehído, la relación SiO₂/Al₂O₃ no tiene influencia apreciable en la degradación de C₂HCl₃ para los híbridos sintetizados con zeolita ZSM-5 (Z3I3-Z5I3). Sin embargo, se aprecia un efecto claro en la selectividad a COCl₂, disminuyendo conforme aumenta la relación SiO₂/Al₂O₃. Así, la muestra Z5I3 sintetizada con zeolita ZSM-5 y alta relación SiO₂/Al₂O₃, además de mejorar la conversión de C₂HCl₃ respecto al Ti-Xg, disminuye la formación de COCl₂ en un 10 %. Estos resultados se observan de una forma más evidente cuando se normalizan los datos a micromoles degradados por gramo de titanio. Por lo tanto, la relación SiO₂/Al₂O₃ en las zeolitas tiene una influencia clara en la mineralización. Como se ha explicado anteriormente, cuanto mayor es la relación SiO₂/Al₂O₃ mayor es el carácter hidrófobo del fotocatalizador y menor número de centros ácidos. Zhang et al. también observaron la influencia de la relación SiO₂/Al₂O₃ en la selectividad de la reacción fotocatalítica de óxido nítrico. Bajas relaciones de SiO₂/Al₂O₃ en la zeolita, dio lugar a una disminución en la selectividad a N₂O [35]. Estos resultados indican la importancia de la naturaleza del contaminante en los resultados de actividad fotocatalítica.

Los resultados de fotoactividad de la muestra Z1I3 indican una baja eficiencia fotocatalítica en la degradación de VOCs, a pesar de tener la capacidad más alta de adsorción y un área BET de 600 m² g⁻¹. Para entender este comportamiento, se han llevado a cabo medidas de migración electroforética para las diferentes zeolitas. Los resultados de la variación del potencial zeta respecto al pH se ilustran en la Figura 3. 17.

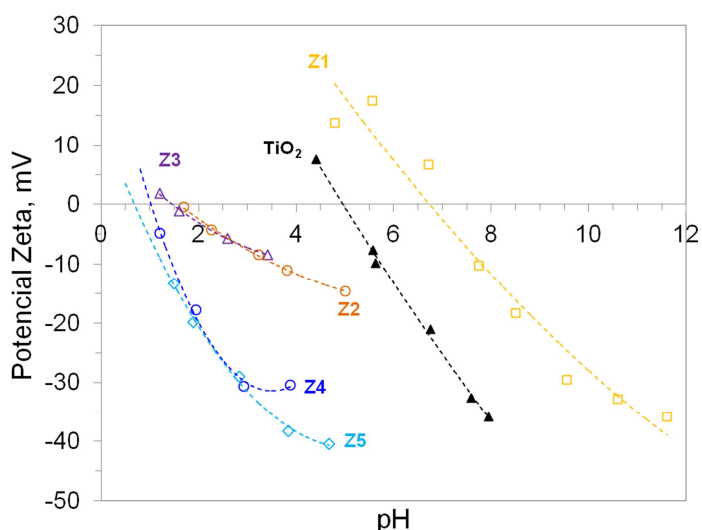


Figura 3. 17. Variación del potencial zeta con el pH para las zeolitas comerciales y el Ti-G5.

El punto isoeléctrico (IEP) indica el pH al cual las cargas superficiales positivas ($-\text{OH}_2^+$) y negativas ($-\text{O}^-$) están equilibradas. Todas las zeolitas presentan un IEP por debajo de un pH = 3, al cual se ha sintetizado el TiO₂ sol-gel, excepto la zeolita Z1 que tiene un IEP a pH = 7. La medición de la carga neta de superficie para el sol de TiO₂ a pH = 3, resulta en un valor de potencial zeta de +50 mV. Así, en el sol de TiO₂ predominan nanopartículas con una carga neta positiva y se promoverá la interacción con las zeolitas (Z2-Z5) cargadas negativamente a pH = 3. Por el contrario, la Z1 y el TiO₂ cargados positivamente a pH = 3, presenta cargas netas superficiales del mismo signo produciéndose fenómenos de repulsión de cargas. De esta forma la interacción entra partículas con la misma carga sería poco favorable. Estos resultados podrían explicar la baja eficiencia fotocatalítica obtenida con la muestra Z1I3. Por tanto, la determinación de la carga superficial de los materiales que forman el sistema bifuncional es un fenómeno fundamental para promover la interacción entra ambos materiales.

3.3 FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS ZEOLITA/TiO₂ PREPARADOS POR EL MÉTODO DE MEZCLA MECÁNICA

Conjuntamente con las muestras preparadas por impregnación húmeda incipiente, se han sintetizado híbridos zeolita/TiO₂ por el método de mezcla mecánica. Este método de preparación se ha seleccionado porque es muy simple y podría ser fácilmente escalable para aplicación industrial. Para ello, se han utilizado las diferentes zeolitas comerciales seleccionadas y TiO₂ comercial. En este apartado se han estudiado las principales características físico-químicas de las zeolitas/TiO₂ preparadas por este método, con el objetivo de conocer las propiedades de los híbridos sintetizados y poder explicar los resultados de fotoactividad obtenidos.

3.3.1 Influencia del contenido en TiO₂

De la misma manera que para las muestras preparadas por impregnación húmeda incipiente, se ha comenzado evaluando la influencia del contenido en TiO₂ en las muestras preparadas por mezcla mecánica. Así, se ha seleccionado la zeolita Z3 con estructura MFI como referencia y se le ha añadido diferentes porcentajes de TiO₂ comercial entre el 30-70 % peso dando lugar a la serie Z3My. Después de extruir las mezclas, se han tratado térmicamente a 500 °C durante 3 horas. La Tabla 3. 4 resume las propiedades texturales calculadas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para todas las muestras de esta serie. Además, se han incluido los datos obtenidos para el TiO₂ comercial utilizado para preparar los híbridos mediante este método.

Tabla 3. 4. Propiedades texturales del Ti-G5 y las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por el método de mezcla mecánica.

Muestra	Material	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	TiO ₂ %	Área BET m ² g ⁻¹	V _p			Tamaño medio de poro	
					V _T	micro cm ³ g ⁻¹	meso	micro nm	meso
Ti-G5	TiO ₂	-	100	152	0,39	-	0,26	-	7/15
Z1M2	Zeolita Y	5	50	397	0,38	0,16	0,22	0,67	6/15
Z2M2	Zeolita Y	80	50	478	0,45	0,18	0,27	0,74	7/15
Z3M1	ZSM-5	23	30	358	0,22	0,12	0,10	0,50	-
Z3M2	ZSM-5	23	50	254	0,28	0,10	0,18	0,52	7/15
Z3M3	ZSM-5	23	70	142	0,30	0,08	0,22	0,51	7/15
Z4M2	ZSM-5	80	50	286	0,30	0,12	0,18	0,52	7/15
Z5M2	ZSM-5	280	50	253	0,23	0,09	0,14	0,50	7/15

El área BET del Ti-G5 es muy similar al Ti-Xg analizado en el apartado anterior con un valor de alrededor de 150 m² g⁻¹. Sin embargo, el volumen total de poro es superior para el TiO₂ comercial (0,39 cm³ g⁻¹ vs 0,24 cm³ g⁻¹). Además, en las curvas de distribución de poro se observan mesoporos con un diámetro medio de poro de 7 y 15 nm.

Al aumentar el contenido en TiO₂ (Z3M1, Z3M2 y Z3M3), disminuye el área BET de las muestras. Un incremento del contenido de TiO₂ de un 20 % supone una disminución del área BET en torno a 100 m² g⁻¹. Al contrario ocurre con el volumen total de poro, de forma que al aumentar el contenido en semiconductor se incrementa el volumen total de poro del sistema bifuncional. Las muestras con un contenido igual o superior al 50 % peso de TiO₂, se caracterizan por una distribución mesoporosa bimodal con los poros característicos del TiO₂ comercial y el tamaño medio de microporo se mantiene alrededor de 0,5 nm. Debido al bajo contenido en TiO₂ del sistema Z3M1 no se aprecian mesoporos asociados a la presencia de semiconductor.

En la Figura 3. 18, se han representado las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para las muestras preparadas por mezcla mecánica (Z3My) con distintos porcentajes de TiO₂. Además se ha incluido la zeolita (Z3) y el TiO₂ (Ti-G5) para comparar los resultados.

Como se ha comentado anteriormente, la zeolita Z3 presenta una isoterma Tipo I con un ciclo de histéresis H4, mientras que el Ti-G5 muestra una isoterma Tipo II característica de sólidos macroporosos o no porosos, con un ciclo de histéresis Tipo H3 a presión parcial de 0,6 [36]. Las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por este método con un contenido de TiO₂ entre el 30-70 % peso, presentan una combinación entre las isotermas Tipo I y Tipo IV de los materiales de referencia. En estas muestras se observa una disminución del volumen de microporo conforme aumenta el contenido en óxido de titanio y un aumento de mesoporos. Así, la muestra preparada con un 30 % de TiO₂ presenta una isoterma muy similar a la zeolita con una ligera disminución del volumen de poros, la muestra con un 50 % peso de TiO₂ presenta

una combinación entre la isoterma de la zeolita y el TiO₂ comercial y finalmente la muestra con un 70 % en TiO₂ es muy similar al Ti-G5 con un volumen de poros ligeramente superior.

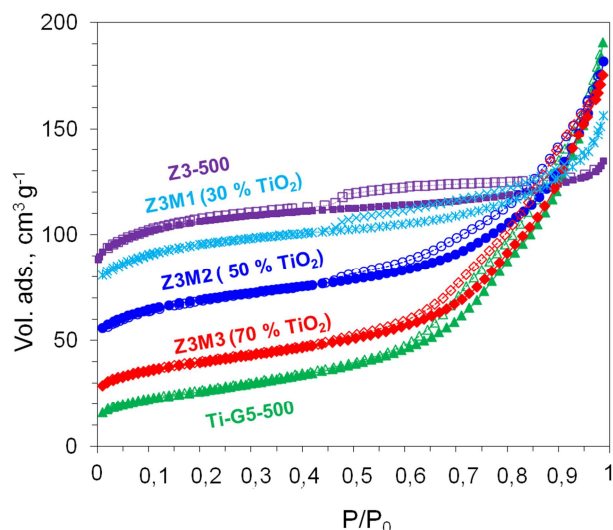


Figura 3. 18. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por mezcla mecánica con distinto contenido en TiO₂, Ti-G5 y Z3.

En la Figura 3. 19 se muestran los difractogramas de rayos X en el intervalo de 10-80° para las zeolitas preparadas con distinto contenido en titanio por este método. Asimismo se han incluido los difractogramas del Ti-G5 comercial y la zeolita Z3 con los que se han preparado los híbridos zeolita/TiO₂.

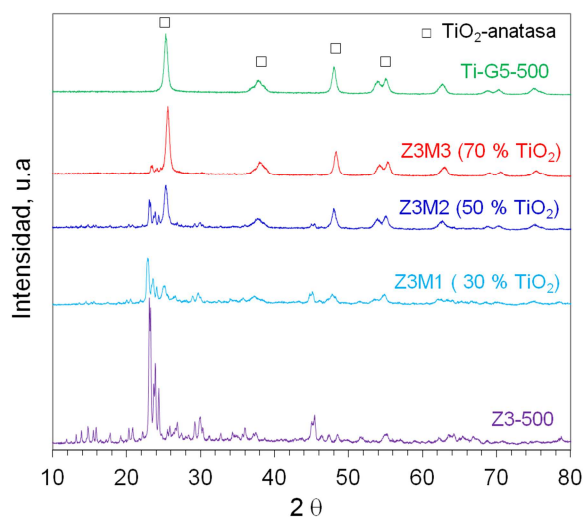


Figura 3. 19. Difractogramas de rayos X de las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por impregnación húmeda incipiente con distinto contenido en TiO₂, Ti-Xg y Z3.

El TiO₂ comercial, contiene únicamente la fase cristalina TiO₂-anatasa correspondiente a los planos de difracción (1 0 1), (0 0 4) y (2 0 0) y la zeolita muestra el difractograma característico de las zeolitas ZSM-5 con los picos característicos de la estructura MFI a 23° y 24°. En todos los sistemas bifuncionales zeolita/TiO₂ preparados con TiO₂ comercial, se observan las reflexiones correspondientes a la fase cristalina del TiO₂-anatasa y no se detectan otras fases cristalinas. En todos los casos se observan picos de difracción bien definidos correspondientes a la estructura cristalina de la zeolita, indicando que se mantiene su cristalinidad. La intensidad de estos picos es menor que en el difractograma de la zeolita debido a un efecto de dilución cuando se incorpora el TiO₂ a los sistemas híbridos. Es importante mantener la estructura de la zeolita cuando se mezcla con TiO₂, ya que se ha demostrado que existe una correlación entre la cristalinidad de la zeolita en el sistema zeolita/TiO₂ y la actividad fotocatalítica [28].

Por otro lado, se observa que cuanto mayor es el contenido en TiO₂ incorporado en la zeolita más intenso es el pico del difractograma correspondiente a la fase cristalina TiO₂-anatasa. En general, la incorporación del TiO₂ a adsorbentes de elevada área superficial evita la formación de largos agregados de óxido de titanio durante el proceso de calcinación [37]. Así, se ha calculado el tamaño medio de cristal de óxido de titanio y de los sistemas bifuncionales mediante la ecuación de *Debye-Scherrer*, seleccionando el plano de difracción (1 0 1) y variando el contenido en TiO₂ entre el 30 y el 70 % peso. El Ti-G5 presenta un tamaño medio de cristal correspondiente a la fase anatasa de 15 nm, igual que en las muestras de la serie Z3My preparadas con distinto contenido en titanio. Este dato indica que la incorporación de distintas cantidades de óxido de titanio en el aluminosilicato no tiene influencia apreciable en el tamaño medio de cristal del TiO₂.

Considerando la importancia que tiene la dispersión de las partículas de TiO₂ en la estructura de la zeolita así como el estado de agregación de las partículas del semiconductor en la actividad fotocatalítica, se ha analizado la distribución de las partículas de TiO₂ y la morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 3. 20, se muestran las micrografías obtenidas para el sistema Z3M2.

En la Figura 3. 20(a) se observa una partícula de zeolita ZSM-5 totalmente recubierta por nanopartículas de TiO₂ con forma granular de 15 nm aproximadamente. Por otro lado, en la Figura 3. 20(b) se puede apreciar otra partícula de zeolita recubierta con partículas aisladas de TiO₂ formando agregados de alrededor de 100 nm. Otros estudios publicados en la bibliografía también reflejan este tipo de dispersión heterogénea utilizando el método de dispersión en estado sólido, detectando partículas de zeolita completamente recubiertas por TiO₂ y otras partículas de TiO₂ aisladas [38].

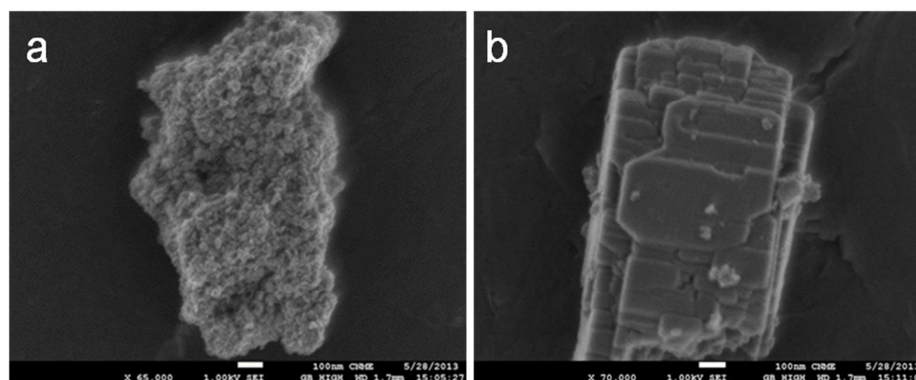


Figura 3. 20. Micrográficas SEM de Z3M2.

Con los datos obtenidos en la caracterización de las muestras Z3My, se puede decir que al incrementar el contenido en TiO₂ incorporado en la zeolita se observa una reducción del área BET y la microporosidad, promoviéndose la generación de mesoporos. Además, este método de preparación mantiene la estructura de la zeolita y no se observan cambios apreciables en el tamaño medio de cristal. Sin embargo, se ha observado una distribución heterogénea del TiO₂ sobre la superficie de la zeolita a diferencia de los híbridos preparados mediante el método de impregnación húmeda incipiente.

Finalmente, se ha evaluado la influencia del contenido en TiO₂ en la actividad fotocatalítica en la reacción de fotooxidación de formaldehído para las muestras preparadas por mezcla mecánica. Los resultados obtenidos para la serie Z3My variando el contenido en TiO₂ del 30-70 % peso, se muestran en la Figura 3. 21.

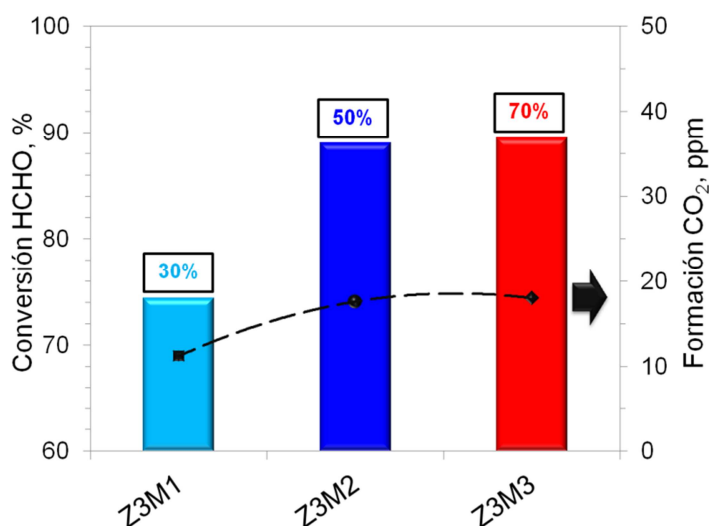


Figura 3. 21. Conversión de formaldehído de las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por mezcla mecánica con distinto contenido en TiO₂. Condiciones de operación: caudal total $F = 900 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de formaldehído $[HCHO] = 15 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $t_r = 0,40 \text{ s}$.

Al aumentar el contenido en TiO₂ de un 30 % a un 50 % peso en las muestras preparadas por mezcla mecánica, se observa un ligero aumento en la degradación fotocatalítica de formaldehído. Sin embargo, el incremento del contenido en TiO₂ del 50 al 70 % no produce una variación significativa de la conversión. Por tanto, el sistema preparado con un 50 % peso de TiO₂ da lugar a un material con un valor elevado de área superficial de 254 m² g⁻¹ y a un alto volumen total de poro de 0,28 cm³ g⁻¹, de los cuales 0,10 cm³ g⁻¹ corresponden a microporos y 0,18 cm³ g⁻¹ a mesoporos. Asimismo, en este sistema se observa la formación de mesoporosidad asociada al TiO₂, aunque la dispersión del semiconductor en la zeolita no es uniforme formándose agregados. Por lo tanto, en el caso de las muestras preparadas por el método de mezcla mecánica, se ha seleccionado una cantidad de TiO₂ de un 50 % peso para la preparación de los sistemas ZxMy. Con este contenido en óxido de titanio se consiguen mejoras en las propiedades texturales y fotocatalíticas respecto a los materiales individuales, alcanzando el máximo rendimiento fotocatalítico y optimizando el contenido en TiO₂. Además, esta relación zeolita:TiO₂ 1:1 permite la extrusión del material en cilindros, por lo que las propiedades reológicas son las adecuadas para la preparación de conformados.

3.3.2 Influencia de la estructura de la zeolita y la relación SiO₂/Al₂O₃

Teniendo en cuenta el estudio del contenido de TiO₂ para las muestras preparadas por mezcla mecánica, se han preparado sistemas bifuncionales ZxM2 con los cinco tipos de zeolita seleccionados y una relación zeolita:TiO₂ 1:1. Estas muestras se recogen en la Tabla 3. 4.

Al igual que para el sistema Z3M2, la incorporación de un 50 % peso de TiO₂ a las distintas zeolitas, produce una disminución del área BET alrededor del 60 % aproximadamente respecto a la obtenida para las zeolitas. Además el volumen de microporos se reduce y se incrementa el volumen de mesoporos. En el caso de las zeolitas Y (Z1M2 y Z2M2), la incorporación del óxido de titanio el volumen total de poro se reduce, a pesar de la formación de mesoporos. Sin embargo, en las zeolitas ZSM-5 el volumen total de poro aumenta al incorporar el semiconductor, debido a que la disminución de microporos (0,05 cm³ g⁻¹) es compensada por la aparición de mesoporos (0,10 cm³ g⁻¹).

La reducción de la microporosidad de las muestras ZxM2 respecto a las zeolitas de referencia, puede ser consecuencia del bloqueo parcial de los microporos al incorporar un alto porcentaje de TiO₂. Por otro lado, cuando el TiO₂ se incorpora a la zeolita, se produce una separación entre agregados de partículas, bien entre la zeolita y el TiO₂ o entre partículas de TiO₂. Este espaciado entre partículas se corresponde con el tamaño de 7 y 15 nm aproximadamente y se ha detectado en todas las muestras preparadas por este método con un contenido igual o superior al 50 % peso de TiO₂. Por tanto, las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por el método de mezcla mecánica dan lugar a fotocatalizadores que combinan las propiedades texturales de ambos materiales, donde se consiguen materiales bifuncionales microporosos con alta área BET y alta mesoporosidad. Al aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃ en

las zeolitas, aumenta el volumen de poro y el área BET, excepto para la zeolita Z5M2 con un alto contenido en sílica.

En todos los difractogramas de rayos X de las muestras ZxM2 se han detectado los picos correspondientes a las fases cristalinas TiO₂-anatasa así como los picos de difracción de la estructura cristalina de la zeolita.

Para analizar la influencia de la relación SiO₂/Al₂O₃ en la dispersión del TiO₂ sobre la zeolita, se han realizado análisis mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las zeolitas con estructura MFI y distinto contenido en sílica y alúmina. En la Figura 3. 22 se muestran los resultados obtenidos para las muestras Z3M2 y Z5M2.

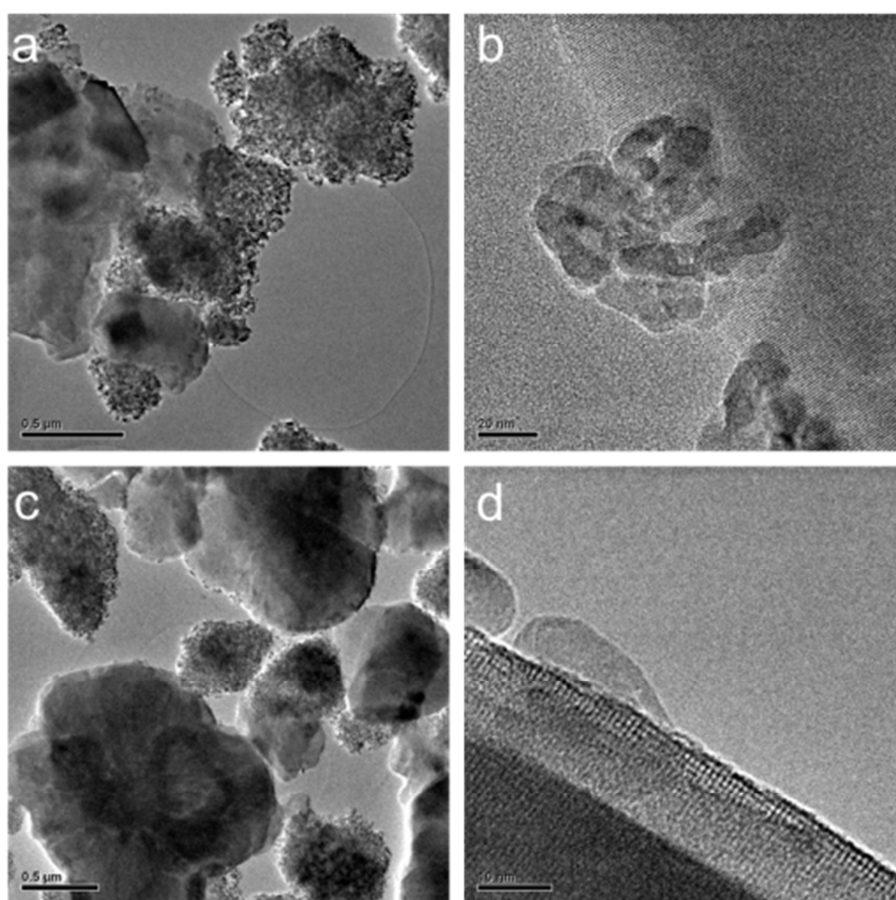


Figura 3. 22. Micrografías HRTEM de (a) (b) Z3M2 y (c) (d) Z5M2.

Las micrografías HRTEM indican la estructura heterogénea de los fotocatalizadores híbridos zeolita/TiO₂. Las partículas de zeolita son en general de mayor que las partículas del TiO₂. Como se ha detectado en los análisis de rayos X, la estructura cristalina de la zeolita se mantiene después de incorporar el TiO₂ y se puede identificar claramente la estructura microporosa ordenada de la zeolita. Además, se han encontrado partículas de TiO₂ formando agregados aislados en torno a 100 nm y partículas recubriendo la superficie de la zeolita de 15 nm aproximadamente. Estos resultados confirman las observaciones de las imágenes

obtenidas por SEM (Figura 3. 22) y el tamaño medio de partícula calculado con los difractogramas de rayos X.

De acuerdo a la bibliografía, el aumento de la hidrofobia de la zeolita puede influir en la dispersión del TiO₂ sobre su superficie [24]. Kuwahara et al. también encontraron nanopartículas de TiO₂ uniformemente dispersas en las zeolitas detectando un ligero aumento en el tamaño medio de partícula con el incremento de la hidrofobia de la zeolita [32]. Si se compara la distribución del TiO₂ sobre las zeolitas con diferente relación SiO₂/Al₂O₃, se puede apreciar que la distribución de TiO₂ es heterogénea y no depende de la naturaleza hidrófoba del aluminosilicato (Figura 3. 22(a) y (c)).

Por tanto, las muestras zeolita/TiO₂ preparadas por mezcla mecánica con relación 1:1 se caracterizan por la presencia de nanopartículas de TiO₂ de alrededor de 15 nm dispersas de manera heterogénea en la superficie de la zeolita independientemente de la composición de la zeolita. Asimismo, se observan agregados aislados de TiO₂ de 100 nm aproximadamente.

Finalmente, se ha evaluado la capacidad de adsorción para la serie ZxM2 utilizando formaldehído y tricloroetileno como moléculas modelo. En la Figura 3. 23 se han representado los resultados obtenidos. Además, se ha incluido el TiO₂ utilizado en la preparación de los fotocatalizadores.

En el caso de la adsorción de formaldehído, destaca la alta capacidad de adsorción del TiO₂ comercial (Ti-G5) con valores de adsorción muy superiores a los obtenidos con las zeolitas. Esta alta capacidad de adsorción del Ti-G5 se ha asociado además de a la elevada área superficial, a los centros ácidos Lewis presentes en este material [39]. Los híbridos ZxM2 siguen la misma tendencia en la adsorción de formaldehído que las zeolitas con las que se han sintetizado. Sin embargo, al incorporar el TiO₂ en la zeolita se observan dos comportamientos diferentes. Por un lado, cuando se añade el TiO₂ a las zeolitas con mayor capacidad de adsorción (Z1 y Z3), se reduce la adsorción del aldehído. Esta reducción es más acentuada en la Z1. Por otro lado, en las muestras de menor capacidad de adsorción, como son Z2, Z4 y Z5 con alto contenido en silicio, la adsorción de formaldehído se ve incrementada al incorporar el TiO₂, ya que el semiconductor tiene una alta afinidad por este contaminante. Asimismo se observa una independencia entre la capacidad de adsorción de formaldehído y el área BET y una relación inversa entre la cantidad de sílica y la capacidad de adsorción.

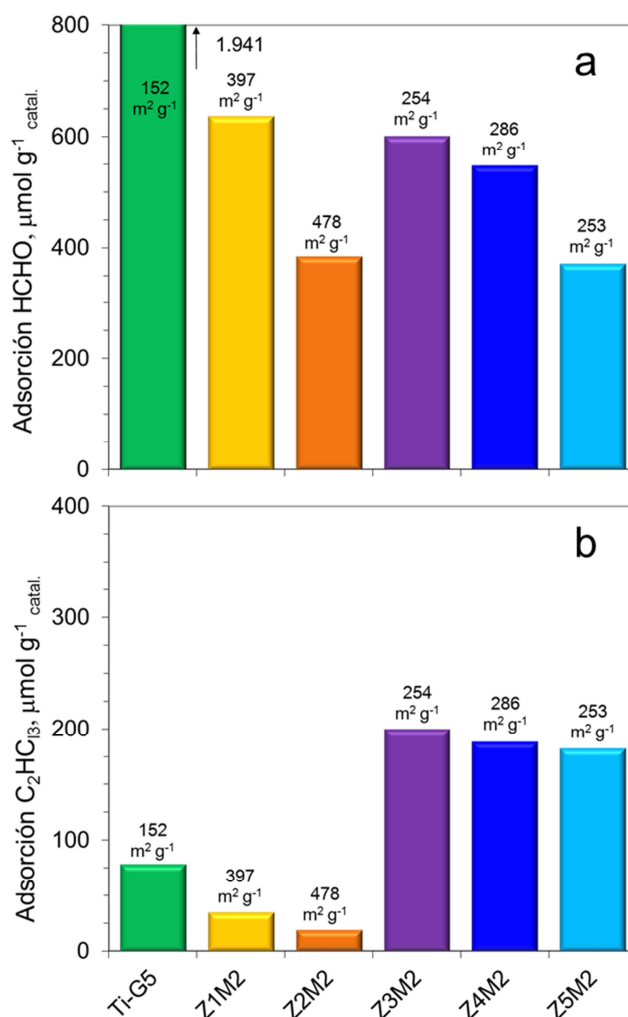


Figura 3. 23. Capacidad de adsorción para el Ti-G5 y las muestras ZxM2 de: (a) formaldehído y (b) tricloroetileno.

Como se ha mencionado anteriormente, el TiO₂ comercial ha mostrado una capacidad extraordinaria de adsorción de formaldehído. Por este, se ha realizado un estudio de adsorción de formaldehído con distintos tipos de TiO₂ sin calcinar. En la Figura 3. 24 se muestra la capacidad de adsorción de formaldehído y el área BET del TiO₂-G5 (Ti-G5), TiO₂ Hombikat (Ti-Hbk) y TiO₂-P25 (Ti-P25) y para nanopartículas de óxido de titanio sintetizadas con un tamaño de partícula de 11 nm aproximadamente.

Se ha aceptado que la adsorción de HCHO en superficies de óxidos iónicos tiene lugar a través de la formación de dioximetileno. La donación del par de electrones del oxígeno del grupo carbonilo hacia los sitios ácidos Lewis, como los cationes Ti⁴⁺, aumenta la electrofilia favoreciendo el ataque nucleófilo de la superficie del oxígeno al grupo carbonilo [40, 41]. Después, las especies de dioximetileno pueden experimentar la reacción de Cannizzaro de desproporcionación dando lugar a grupos metoxi y especies formiato [42]. La adsorción de HCHO puede estar influenciada por varios factores; el área superficial y la naturaleza de las fases cristalinas.

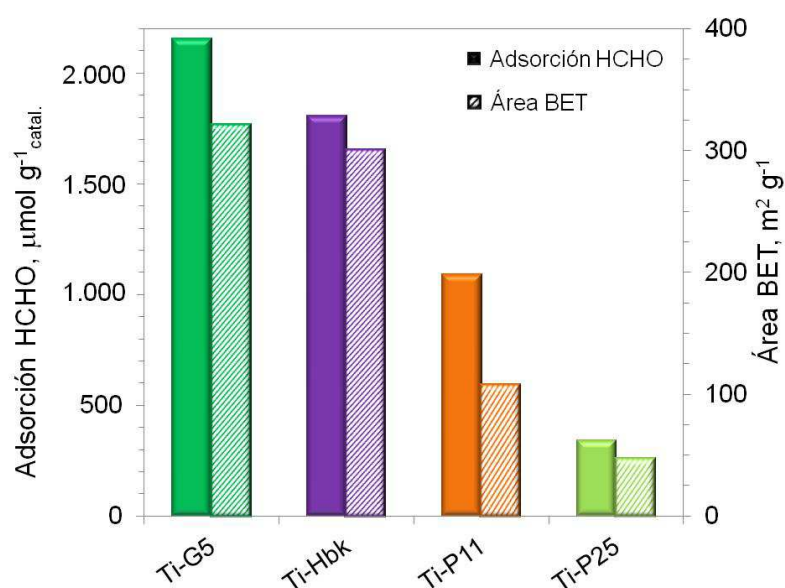


Figura 3. 24. Capacidad de adsorción de formaldehído para distintos tipos de TiO₂ a r.t.

En la gráfica se observa una clara tendencia de disminución en la capacidad de adsorción según se reduce el área superficial del TiO₂. Así, el Ti-G5 y Ti-Hbk con mayores áreas superficiales, adsorben más micromoles de TiO₂ por gramo de muestra y los óxidos con menor área BET como Ti-P11 y el TiO₂-P25, tienen menor capacidad de adsorción de la molécula objeto de estudio. Por este motivo, una de las estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica es la síntesis de TiO₂ con elevada área superficial, existiendo numerosos estudios donde se describen diferentes métodos para incrementar el área superficial del TiO₂ [43, 44]. Además, la adsorción de las moléculas de formaldehído en la superficie del TiO₂ tiene lugar mediante los grupos hidroxilo superficiales a través de enlaces de hidrógeno [45]. La adsorción en la fase cristalina TiO₂-anatasa (0 0 1), principal forma cristalina del Ti-G5, es la configuración de adsorción más estable del HCHO en esta superficie. De esta forma, la energía de adsorción de TiO₂-anatasa es 1,91 eV, mientras que para el rutilo es de 1,10 eV. Estos datos indican que el HCHO es adsorbido más fuertemente en TiO₂-anatasa que en TiO₂-rutilo [41]. Tanto el Ti-G5 como el Ti-Hbk están formados únicamente por TiO₂-anatasa, mientras que el Ti-P11 y Ti-P25 contienen además otras formas cristalinas del TiO₂ como rutilo. Por tanto, el área superficial así como la fase cristalina TiO₂-anatasa tienen una gran influencia en la capacidad de adsorción del TiO₂.

La capacidad de adsorción de tricloroetileno del Ti-G5, tal y como ocurría en el caso del Ti-Xg, es inferior a la obtenida por las zeolitas, excepto para la Z2. La incorporación de TiO₂ en las zeolitas reduce a menos de la mitad la capacidad de adsorción del compuesto organoclorado. De nuevo al aumentar la relación SiO₂/Al₂O₃ disminuye la capacidad de adsorción de las muestras, siendo esta independiente del área BET.

Por último, se ha analizado la actividad fotocatalítica en condiciones similares a la serie Zxl3 y se ha observado la misma tendencia: la estructura MFI y el aumento de la relación SiO₂/Al₂O₃ mejoran la eficiencia fotocatalítica.

3.4 FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS ZEOLITA/DAP PREPARADOS POR EL MÉTODO DE LIOFILIZACIÓN

Finalmente, para completar la serie de muestras basadas en zeolita/TiO₂, se han preparado híbridos zeolita/DAP utilizando partículas decaédricas de TiO₂ anatasa (Ti-DAP). La síntesis de partículas cristalinas con una baja densidad de defectos, es una estrategia prometedora para mejorar los procesos fotocatalíticos ya que los planos {0 0 1} son más reactivos que los planos {1 0 1} [46]. Así, las partículas decaédricas de TiO₂ anatasa están formadas por una alta proporción de familia de planos {1 0 1} y {0 0 1} (Figura 3. 25).

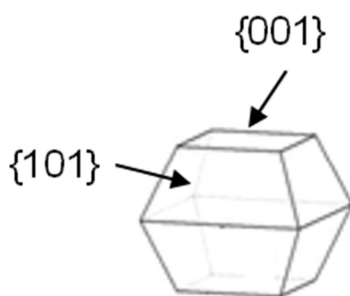


Figura 3. 25. Esquema de una partícula decaédrica TiO₂-anatasa.

Como resultado de esta estructura cristalina el Ti-DAP ha mostrado excelentes resultados en la degradación de numerosos contaminantes orgánicos como metanol, acetaldehído y ácido acético, entre otros [47-49]. Sin embargo, a pesar de los excelentes resultados mostrados por estas partículas, no se han encontrado estudios en los que se combinen las propiedades fotocatalíticas del Ti-DAP con un adsorbente. Así, en esta memoria se han preparado por primera vez fotocatalizadores híbridos basados en zeolitas y Ti-DAP y se ha analizado detalladamente su estructura, morfología, propiedades texturales y su capacidad de adsorción de diferentes VOCs. Además, se ha evaluado la actividad fotocatalítica de las muestras zeolita/DAP para la degradación de acetaldehído en aire y se ha comparado con el valor obtenido para el Ti-DAP y el titanio comercial de referencia. Para ello, primero se ha sintetizado el Ti-DAP y después se ha incorporado con los distintos tipos de zeolitas mediante liofilización.

3.4.1 Caracterización de los híbridos zeolita/DAP

Como se ha explicado en el Capítulo 2 de esta memoria, las muestras zeolita/DAP se han preparado mediante liofilización. Esta técnica permite incorporar el semiconductor a la zeolita sin necesidad de tratar térmicamente el material. Las muestras preparadas con zeolita y Ti-DAP, se han caracterizado mediante numerosas técnicas. A continuación se muestran los resultados obtenidos en cada una de ellas.

Primero, el Ti-DAP y el sistema zeolita/DAP se han examinado por microscopía electrónica de barrido, para corroborar que se han sintetizado las partículas decaédricas anatasa y que su estructura se ha mantenido tras su incorporación a las diferentes zeolitas. La Figura 3. 26(a), (b), (c) y (d) muestra las imágenes representativas de SEM para las muestras Ti-DAP, Z2/DAP, Z3/DAP y Z5/DAP, respectivamente.

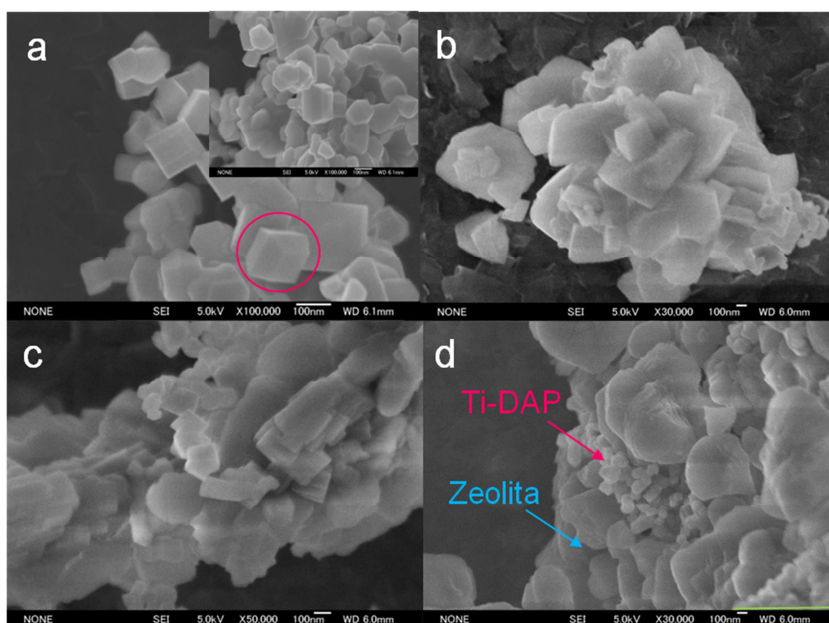


Figura 3. 26. Micrografías SEM: (a) Ti-DAP, (b) Z2/DAP, (c) Z3/DAP y (d) Z5/DAP.

Como se observa en la Figura 3. 26(a), el Ti-DAP tiene un tamaño medio de partícula en torno a 100 nm con un predominio de partículas decaédricas puras (marcada con un círculo), con una fracción elevada de la familia de planos $\{1\ 0\ 1\}$ y $\{0\ 0\ 1\}$. Sin embargo, se observan partículas con estructura decaédrica con defectos en las facetas que podrían reducir la eficiencia fotocatalítica, como por ejemplo agregados de partículas Ti-DAP, partículas decaédricas fragmentadas y otras partículas con una forma diferente a la geometría decaédrica (regular o irregular) [50]. Asimismo, se observan partículas con montículos o depósitos en la familia de planos $\{0\ 0\ 1\}$ (véase la Figura 3. 26(a) interior). La aparición de este tipo de morfología está fuertemente influenciada por las condiciones de síntesis, el tiempo de reacción y la temperatura. Aunque no se conoce exactamente el origen de estas formaciones, algunos autores apuntan a que podrían ser nuevos cristales decaédricos que no han terminado de

desarrollar, mientras que otros sugieren que se forman por la transformación del Ti-DAP en cristales de TiO₂-anatasa con un alto índice del conjunto de planos {1 0 5} expuestos (Figura 3. 27) [50].

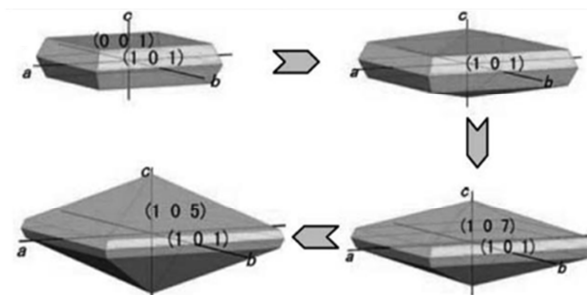


Figura 3. 27. Esquema del proceso de la formación de los montículos en la familia de planos {0 0 1} durante el proceso de formación de TiO₂-anatasa con alto índice de facetas expuestas {1 0 5} [51].

Como se puede observar en la Figura 3. 26, la técnica de liofilización utilizada para incorporar el Ti-DAP en las distintas zeolitas mantiene las morfologías típicas de las partículas de Ti-DAP. Así, en las muestras zeolita/DAP la estructura del Ti-DAP en la zeolita se mantiene, con un tamaño principal de partícula de 100 nm. Además, las partículas se pueden distinguir fácilmente respecto a las de zeolita. La Figura 3. 26(b), muestra partículas de zeolita Y de tamaños comprendidos entre 400 a 700 nm, mezcladas con partículas decaédricas de TiO₂ anatasa. La muestra Z3/DAP formada por zeolita ZSM-5 con una relación SiO₂/Al₂O₃ de 23 (Figura 3. 26(c)), también se caracteriza por cristales de 400 a 700 nm aproximadamente, con una dispersión de Ti-DAP similar a la muestra Z2/DAP. La morfología de la Z5 (ZSM-5 SiO₂/Al₂O₃ 280) Figura 3. 26(c), se caracteriza por partículas de zeolita irregulares con un tamaño de partícula considerablemente superior al de las otras zeolitas, en el rango de 700 nm-1 μm y se aprecia una alta dispersión del Ti-DAP en la zeolita. Estos resultados parecen indicar que la zeolita ZSM-5 con alta relación SiO₂/Al₂O₃ mejora la dispersión de las partículas de TiO₂ de 100 nm aproximadamente respecto a las otras zeolitas. De esta manera, se favorecerá la adsorción de la radiación UV debido a una mayor fracción de partículas de titanio sobre la superficie. Por tanto, la selección de la zeolita adecuada de acuerdo a su composición y estructura cristalina, parece ser un factor clave en el control y mejora de la dispersión de partículas de Ti-DAP.

Una vez confirmado que el Ti-DAP se ha sintetizado correctamente y que al incorporarlo en las zeolitas se mantiene la estructura decaédrica, se han evaluado las propiedades texturales del Ti-DAP y los híbridos zeolita/DAP mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂. Los resultados del área BET, volumen de poro y tamaño de poro se recogen en la Tabla 3. 5.

Tabla 3. 5. Propiedades texturales de la muestra Ti-DAP de referencia y de los híbridos zeolita/DAP preparados por el método de liofilización.

Muestra	Material	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	TiO ₂	Área BET	V _p			Tamaño medio de poro	
					V _T	micro	meso	micro	meso/macro
			% peso	m ² g ⁻¹		cm ³ g ⁻¹			nm
Ti-DAP	TiO ₂	-	100	14	0,17	-	0,17	-	-/100
Z1/DAP	Zeolita Y	5	8	476	0,34	0,21	0,14	0,74	10/-
Z2/DAP	Zeolita Y	80	8	725	0,50	0,28	0,22	0,75	15/-
Z3/DAP	ZSM-5	23	8	298	0,18	0,13	0,05	0,51	-
Z4/DAP	ZSM-5	80	8	377	0,26	0,14	0,12	0,55	-
Z5/DAP	ZSM-5	280	8	392	0,18	0,14	0,04	0,60	-

Las partículas de Ti-DAP presentan una menor área superficial que el TiO₂ comercial y el TiO₂ xerogel y mesoporosidad generada principalmente debido a la separación entre partículas o agregados. La superficie específica del Ti-DAP se puede controlar variando la concentración TiCl₄ en el gas de alimentación durante la etapa de síntesis. En un estudio previo, Sughisita et al. sugirieron que la actividad fotocatalítica del Ti-DAP varía según el área superficial, siendo máxima para el catalizador con una superficie BET de 12 m² g⁻¹ [52]. Por lo tanto, las partículas sintetizadas en esta memoria se han preparado en condiciones similares para obtener un área superficial equivalente (14 m² g⁻¹). Además, el Ti-DAP presenta una isoterma Tipo II de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.

Como cabía esperar, en todos los híbridos zeolita/DAP se reduce el área superficial respecto a las zeolitas con las que se han preparado, excepto en la muestra Z5/DAP que se mantiene constante. Esta reducción es consecuencia de la incorporación de un material con baja área BET como es el Ti-DAP. De la misma manera, el volumen total de poro disminuye asociado a una reducción en el volumen de microporo, excepto para las muestras Z4/DAP y Z5/DAP que se mantiene constante. Por otro lado, el tamaño de microporo y mesoporo no se modifica respecto al de las zeolitas. Teniendo en cuenta que la zeolita es el componente principal siendo un 92 % peso del sistema zeolita/DAP, las propiedades texturales de las zeolitas determinan las características de los híbridos. Las propiedades texturales de los híbridos preparados con TiO₂ comercial son similares a los de la zeolita/DAP, con unos valores ligeramente superiores de área BET y porosidad debido a las propiedades inherentes del Ti-G5 y al mayor contenido en TiO₂.

Las muestras de esta serie se han caracterizado mediante difracción de rayos X. Esta técnica permite realizar la estimación de la relación de aspecto entre las partículas (PAR) y determinar el porcentaje de fase amorfa del Ti-DAP utilizando un patrón interno. La Figura 3. 28 muestra los patrones de rayos X para la muestra Ti-DAP y los híbridos zeolita/DAP en el intervalo de 20-40°.

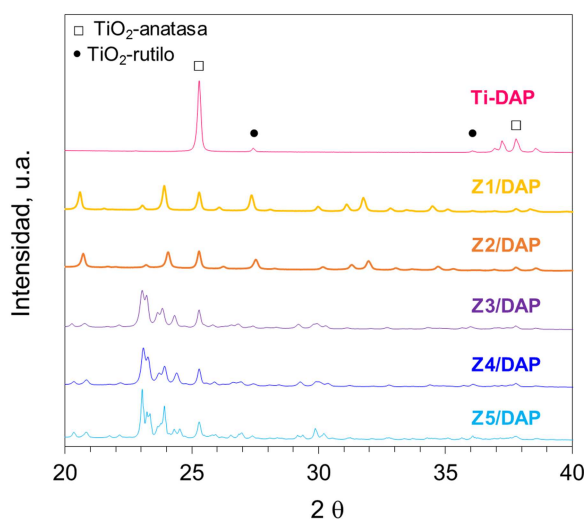


Figura 3. 28. Difractogramas de rayos X de las muestras zeolita/DAP preparadas por el método de mezcla mecánica y Ti-DAP de referencia.

La muestra Ti-DAP se caracteriza por la presencia de TiO₂-anatasa como fase cristalina principal, con una menor contribución de la fase cristalina TiO₂-rutilo. En los difractogramas de los sistemas zeolita/DAP se observan las líneas características del patrón de difracción de las zeolitas con estructura MFI (Z3, Z4 y Z5) y FAU (Z1 y Z2), junto con los picos de la fase TiO₂-anatasa. La intensidad de los picos de difracción de las fases cristalinas de la zeolita disminuye después de la mezcla con el Ti-DAP debido a un efecto de dilución [53]. Sin embargo, los picos correspondientes a la fase cristalina TiO₂-rutilo, no se detectan en los materiales bifuncionales zeolita/DAP.

Debido a la falta de homogeneidad de las partículas Ti-DAP observadas mediante los análisis de microscopía electrónica, la determinación cuantitativa de la relación entre las áreas de los conjuntos de planos $\{0\ 0\ 1\}$ / $\{1\ 0\ 1\}$ es complicada. Dado que es prácticamente imposible comprobar la relación de aspecto real para todas las partículas incluidas en la muestra mediante análisis de la micrografías SEM, la estimación de la relación de aspecto entre las partículas (PAR) parece ser un método factible para determinar la proporción de la familia de planos $\{1\ 0\ 1\}$ expuestos. Así, en esta memoria se ha evaluado el PAR como una relación de tamaño de los cristales verticales para los planos reticulares $\{0\ 0\ 1\}$ y $\{1\ 0\ 1\}$ (d_{004} y d_{101} , respectivamente), calculados utilizando la ecuación *Scherrer*. Cuanto mayor es la relación de aspecto, mayor es la proporción de planos expuestos de la familia $\{1\ 0\ 1\}$. Los resultados obtenidos indican en todos los casos un PAR entre 0,8-0,9, indicando que más del 80 % de la superficie total corresponde a la familia de planos $\{1\ 0\ 1\}$ para las partículas decaédricas preparadas en este estudio. Estos datos se ajustan con los publicados en la bibliografía [54].

Además, se ha analizado la composición cristalina y amorfa de la muestra de Ti-DAP utilizando óxido de níquel como patrón interno. Sabiendo que este óxido presenta un 3,4 % de fase amorfa se puede calcular el porcentaje de fases cristalinas y amorfas de las muestras Ti-

DAP, utilizando el método Rietveld para el refinamiento [55]. Los resultados indican que las partículas de Ti-DAP son altamente cristalinas (> 90 %). La principal fase cristalina TiO₂-anatasa se detecta con una proporción del 87,9 %, mientras que tan solo un 5,9 % corresponde al rutilo. El contenido de fase amorfa en las condiciones de síntesis seleccionadas es inferior a 5,0 % en todos los casos.

El tamaño medio de cristal de la fase cristalina predominante TiO₂-anatasa (1 0 1) y de la fase TiO₂-rutilo (1 1 0), se ha calculado mediante la ecuación de *Scherrer*. Se ha obtenido un tamaño medio de cristal para el Ti-DAP de 70 nm y 90 nm, para TiO₂-anatasa y TiO₂-rutilo respectivamente, siendo similares a los calculados mediante microscopía electrónica de barrido. A pesar de que el Ti-DAP no se ha sometido a un tratamiento térmico, tiene un tamaño de cristal mucho mayor respecto a los obtenidos para el Ti-Xg y el Ti-G5 y presenta alta estabilidad debida a la presencia de grupos -OH₂⁻ y -OH⁻ adsorbidos en la superficie [56]. Por tanto, el tamaño medio de cristal de TiO₂-anatasa en los híbridos zeolita/DAP preparados con las diferentes zeolitas se mantiene alrededor de 70 nm, indicando que los cristales de óxido de titanio no se modifican al incorporarse en la zeolita.

Finalmente, se ha estudiado la capacidad de adsorción del Ti-DAP y de los híbridos zeolita/DAP utilizando diferentes moléculas VOCs como moléculas modelo, CH₃CHO, HCHO y C₂HCl₃. Los resultados obtenidos para el HCHO no se muestran ya que son muy similares a los obtenidos para el CH₃CHO. En Figura 3. 29 aparece representada la capacidad de adsorción de CH₃CHO.

Como se ha explicado anteriormente, en el caso del TiO₂ comercial la capacidad de adsorción está ligada al área superficial y a la presencia de la fase cristalina TiO₂-anatasa. A pesar del área superficial del Ti-DAP (14 m² g⁻¹), los resultados muestran una inesperada elevada capacidad de adsorción por los aldehídos, especialmente por el acetaldehído. Noguchi et al. detectaron diferencias significativas entre las velocidades de descomposición de formaldehído y acetaldehído, atribuyéndolo a diferencias en sus puntos fuertes de adsorción [30]. Asimismo, las zeolitas comerciales exhiben una alta capacidad de adsorción para CH₃CHO y HCHO. Las zeolitas con centros descompensados o electrostáticamente polarizados son especialmente relevantes para la adsorción de moléculas polares, debido a la formación de fuertes centros de adsorción como es el caso de la Z3 [57, 58]. El comportamiento de los sistemas zeolita/DAP es similar para los dos aldehídos, observándose la misma tendencia descrita anteriormente para las zeolitas de referencia (Figura 3. 8).

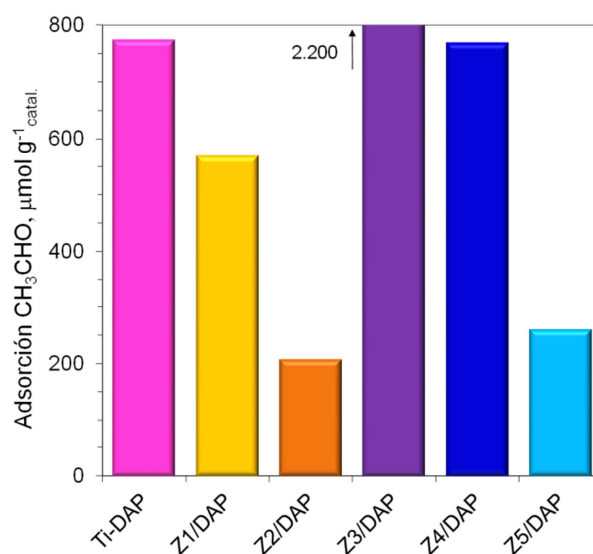


Figura 3. 29. Capacidad de adsorción para el Ti-G5, Ti-DAP, las zeolitas comerciales y los híbridos zeolita/DAP de acetaldehído.

La capacidad de adsorción de C₂HCl₃ del Ti-DAP y de los sistemas zeolita/DAP como se muestra en la Figura 3. 30.

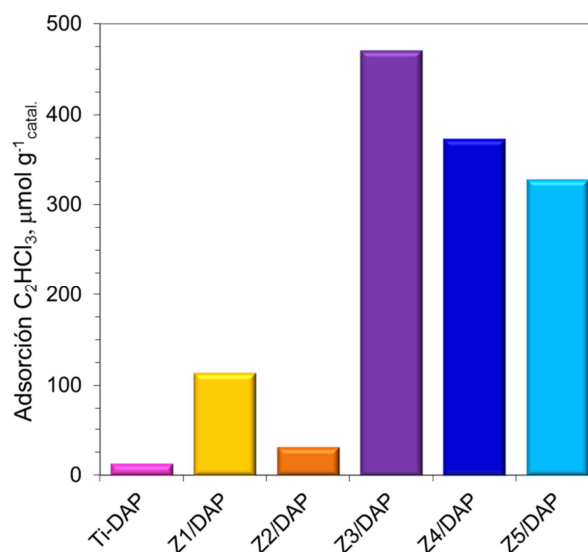


Figura 3. 30. Capacidad de adsorción de tricloroetileno para el Ti-DAP y los híbridos zeolita/DAP.

La capacidad de adsorción de C₂HCl₃ del Ti-DAP es muy baja. Como se ha explicado anteriormente, se confirma la elevada capacidad de adsorción de los sistemas sintetizados con zeolita ZSM-5 independientemente de la naturaleza del TiO₂. La combinación de las zeolitas con un 8 % peso de Ti-DAP resulta en una disminución del área BET de los materiales y el bloqueo de una pequeña porción de los microporos, disminuyendo así la capacidad de adsorción de esta molécula respecto a las zeolitas individuales. La adsorción en los sistemas

zeolita/DAP de las tres moléculas modelo de este estudio sigue el mismo patrón; cuanto mayor es la relación SiO₂/Al₂O₃, menor es la capacidad de adsorción, ya que la relación SiO₂/Al₂O₃ define el carácter hidrófilo-hidrófobo y ácido de las zeolitas y por tanto sus propiedades de adsorción [31, 59, 60].

3.4.2 Actividad fotocatalítica de las zeolitas/DAP

Con el fin de analizar la eficiencia fotocatalítica de las partículas decaédricas de óxido de titanio anatasa, se ha evaluado su actividad fotocatalítica. Para ello se ha utilizado la reacción de fotooxidación de acetaldehído en aire en un reactor cerrado de acuerdo al sistema experimental descrito en el apartado 2.3.4 del Capítulo 2. La actividad fotocatalítica de las zeolitas, los híbridos zeolita/DAP y los TiO₂ de referencia se ha seguido mediante el análisis del CO₂ formado en la reacción de fotooxidación. Con los resultados obtenidos se ha calculado la ecuación de velocidad y se han comparado las eficiencias fotocatalíticas del Ti-DAP respecto al TiO₂ comercial y de los sistemas zeolita/DAP respecto al Ti-DAP. La Figura 3. 31 muestra la evolución del CO₂ formado durante la mineralización de CH₃CHO para el Ti-DAP, el Ti-G5 y para los híbridos zeolita/DAP.

Ninguno de los materiales microporosos ensayados ha mostrado actividad fotocatalítica por sí mismos para la degradación de este compuesto. Se han calculado las constantes de velocidad aparente en la degradación del acetaldehído para cada fotocatalizador y el valor obtenido se ha utilizado suponiendo una ecuación de velocidad de primer orden. En todos los casos, los datos experimentales se han ajustado perfectamente a los datos teóricos, asumiendo una ecuación de velocidad de primer orden ($C=C_0(1-\exp(-kt))$), lo que indica que la degradación fotocatalítica del acetaldehído es directamente proporcional a la cantidad de acetaldehído. La mayor constante de velocidad aparente se ha obtenido con los materiales basados en ZSM-5 con alto contenido en SiO₂, alcanzando un valor de 6,6 s⁻¹. Los sistemas Z5/DAP y Z4/DAP son los únicos que han obtenido una mineralización completa de la cantidad inicial de CH₃CHO introducida. Los valores de formación de CO₂ inferiores a los valores estequiométricos, indican la formación de especies intermedias o la retención de los productos de reacción en los fotocatalizadores. El Ti-DAP mejora las propiedades fotocatalíticas del Ti-G5 aumentando la velocidad de reacción en un 50 %. Además, como se puede observar en la gráfica, los fotocatalizadores híbridos zeolita/DAP muestran mayor mineralización de CH₃CHO que el TiO₂ comercial, con la excepción de la muestra Z1/DAP. La zeolita ZSM-5 con un alto contenido en silicio y alta dispersión del TiO₂, potencia la actividad fotocatalítica del Ti-DAP alcanzando conversiones en torno al 95 %. En un estudio previo se estudió esta misma reacción con partículas de óxido de titanio anatasa con forma controlada mediante tratamiento hidrotermal, obteniendo un 60 % de conversión de acetaldehído después de 100 minutos de tiempo de reacción [48]. Sugishita et al. estudiaron la fotodegradación de partículas de TiO₂

decaédricas (DAP) para la eliminación de CH₃CHO, en un sistema experimental similar al utilizado en este estudio obteniendo una conversión de CH₃CHO del 40 % después de 60 minutos de tiempo de reacción [52]. Si se compara este valor con el obtenido en este estudio a un tiempo de reacción similar, en el sistema basado en zeolita ZSM-5 y un 8 % peso de Ti-DAP se obtiene más del 90 % de conversión de CH₃CHO. Los resultados obtenidos indican que se ha conseguido mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ comercial y que los sistemas bifuncionales zeolita/DAP son una alternativa interesante para mejorar la actividad fotocatalítica de los sistemas preparados por otros métodos.

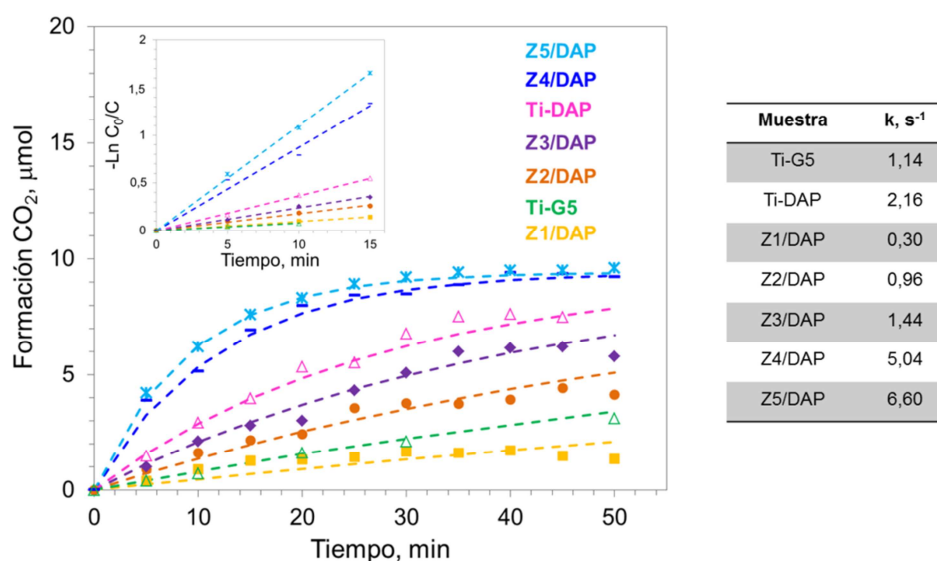


Figura 3. 31. Cantidad de CO₂ generado durante la fotodegradación del acetaldehído en aire para Ti-G5, Ti-DAP, Z1/DAP, Z2/DAP, Z3/DAP, Z4/DAP y Z5/DAP. Líneas discontinuas: curvas teóricas asumiendo una ecuación de primer orden. Condiciones de operación: volumen del reactor: $V_R = 114$ ml, $[CH_3CHO] = 1.000$ ppm - $5 \mu\text{mol}$ y masa de fotocatalizador $g_{catal.} = 80$ mg.

3.5 INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL TiO₂ EN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La influencia de la naturaleza del TiO₂ así como la optimización del método de incorporación del semiconductor al adsorbente, es una cuestión muy importante para diseñar un método eficiente y fácilmente escalable que permita preparar materiales a nivel industrial. En la bibliografía referente a híbridos zeolita/TiO₂, el método impregnación húmeda incipiente, mezcla mecánica, intercambio iónico y la síntesis solvotermal o hidrottermal son los métodos más utilizados en la preparación de estos sistemas [61-64]. Sin embargo, no se han encontrado estudios en los que se sintetizen híbridos zeolita/DAP por el método de liofilización. Por lo tanto, estos sistemas bifuncionales suponen una alternativa novedosa y eficiente.

En este trabajo, se han preparado sistemas bifuncionales zeolita/TiO₂ incorporando tres tipos diferentes de TiO₂ y seleccionando tres métodos de preparación: impregnación húmeda incipiente, mezcla mecánica y liofilización. Como se ha explicado en los apartados anteriores, se han incorporado nanopartículas de óxido de titanio mediante la incorporación de un sol de TiO₂ a la zeolita por el método de impregnación húmeda incipiente. Además, se ha incorporado TiO₂ comercial mediante mezcla mecánica. Finalmente, se han sintetizado sistemas híbridos zeolita/DAP mediante liofilización.

La principal diferencia de estos tres métodos es el tipo de TiO₂ utilizado: el TiO₂ xerogel está formado por nanopartículas (5 nm) que permite una alta dispersión sobre la zeolita, está compuesto por las tres fases cristalinas del TiO₂ (anatasa, rutilo y brookita) y tiene una alta área superficial (150 m² g⁻¹); el TiO₂ comercial contiene nanopartículas de TiO₂ de mayor tamaño (15 nm), está formado únicamente por la fase cristalina TiO₂-anatasa y tiene una elevada área superficial (150 m² g⁻¹); finalmente el Ti-DAP tiene un tamaño de partícula mucho mayor (70-100 nm), está compuesto por las fases cristalinas TiO₂-anatasa y TiO₂-rutilo y tiene una baja área superficial (14 m² g⁻¹). Además, el Ti-DAP tiene una estructura decaédrica con una alta fracción de la familia de planos {1 0 1} y {0 0 1}.

En este apartado, se ha realizado un estudio comparativo de los distintos sistemas zeolita/TiO₂ sintetizados. Para ello se ha seleccionado el sistema bifuncional de cada serie que ha mostrado mejores propiedades fotocatalíticas: el sistemas Z5I3 de la serie Zxly, el sistema Z5M2 para los preparados por mezcla mecánica y el sistema Z5/DAP para aquellos sintetizados con Ti-DAP. Puesto que las conversiones de ambos contaminantes son muy elevadas y similares para estos fotocatalizadores, se han comparado los datos de reacción considerando la cantidad de TiO₂ en cada caso. En la Figura 3. 32 se representan los resultados de velocidad de degradación para cada material en la degradación de HCHO.

Como se observa en el gráfico, el híbrido zeolita/TiO₂ preparado por el método de impregnación húmeda incipiente es el que presenta mayor velocidad de reacción, seguido de los sistemas zeolita/DAP preparados por liofilización. Finalmente el método que obtiene menor eficiencia es el método de mezcla mecánica. Por lo tanto, la eficiencia fotocatalítica que sigue la serie de mayor a menor es: Z5I3 > Z5/DAP > Z5M2. Esta tendencia también se observa a caudales inferiores, indicando que el sistema Z5I3 supone una mejora en la actividad fotocatalítica para degradación de formaldehído respecto a los otros sistemas bifuncionales. Sin embargo, en el caso de los sistemas Z5I3 y Z5/DAP, el CO₂ total formado es inferior al formaldehído degradado, revelando que parte del formaldehído se queda adsorbido en la zeolita. En el caso del sistema Z5M2 no se observa esta diferencia, ya que los μ moles degradados de HCHO son prácticamente iguales a los de CO₂ formados.

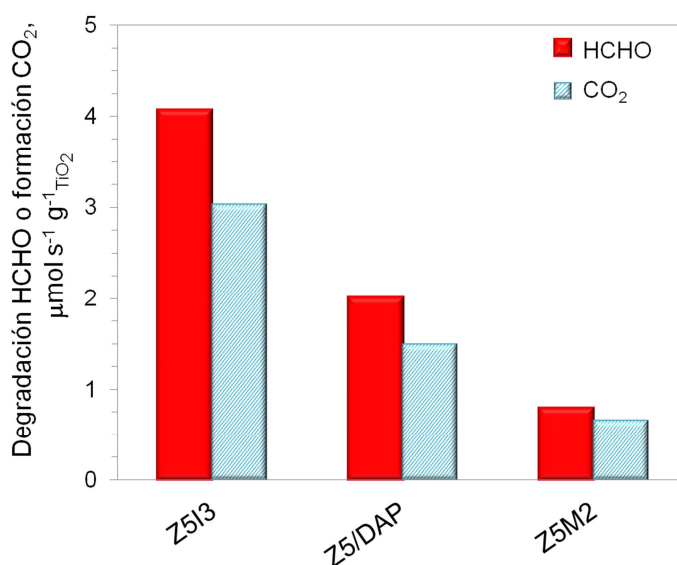


Figura 3. 32. Comparativa de la influencia del método de preparación en los micromoles de formaldehído degradados por segundo y gramo de catalizador. Condiciones de operación: caudal total $F = 900 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de formaldehído $[\text{HCHO}] = 15 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $tr = 0,43 \text{ s}$.

Igualmente, se ha evaluado la eficiencia fotocatalítica utilizando tricloroetileno como molécula contaminante modelo. Los resultados obtenidos para los sistemas zeolitas/TiO₂ preparados en la degradación del compuesto organoclorado se han representado en la Figura 3. 33.

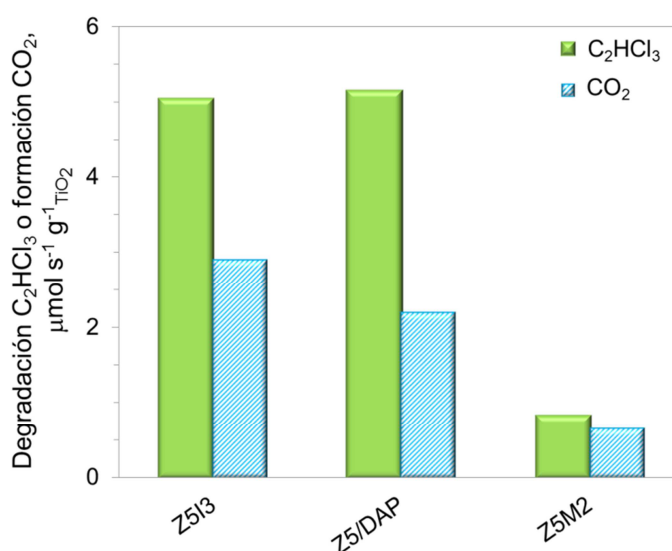


Figura 3. 33. Comparativa de la influencia del método de preparación en los micromoles de tricloroetileno degradado y los micromoles formados de CO₂ por segundo y gramo de catalizador. Condiciones de operación: caudal total $F = 700 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de tricloroetileno $[\text{C}_2\text{HCl}_3] = 25 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $tr = 0,55 \text{ s}$.

La degradación de tricloroetileno para los híbridos Z5I3 y Z5/DAP es muy similar, aunque la selectividad a CO₂ es mayor para la muestra Z5I3. De la misma manera que en la degradación de formaldehído, la muestra Z5M2 es la que menor eficiencia fotocatalítica presenta, existiendo una diferencia aproximada de un 80 % respecto a los sistemas Z5/DAP y Z5M2. Las muestras preparadas por método de impregnación húmeda incipiente logran una mejora en la actividad fotocatalítica respecto a las preparadas por mezcla mecánica y una mayor mineralización respecto a las muestras preparadas con Ti-DAP por liofilización a igualdad de conversión.

Con el fin de explicar la diferencia en la eficiencia fotocatalítica observada para los materiales preparados con los distintos tipos de TiO₂, se han comparado las propiedades físico-químicas analizadas en los apartados anteriores.

Los difractogramas de rayos X analizados anteriormente, muestran que en ninguno de los sistemas bifuncionales zeolita/TiO₂ se modifica la estructura cristalina de la zeolita. De acuerdo con los resultados XRD, la incorporación del TiO₂ en la zeolita no tiene influencia en el tamaño del cristal del semiconductor para ZxMy y zeolita/DAP. Además, en estos sistemas híbridos únicamente se detecta la fase cristalina TiO₂-anatasa. En el caso de los sistemas Zxly, no se detectan fases cristalinas de TiO₂ debido a la baja cantidad de TiO₂ incorporado [27].

La Figura 3. 34 muestra una representación esquemática de los sistemas bifuncionales según la naturaleza del TiO₂ incorporado de acuerdo a los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica.

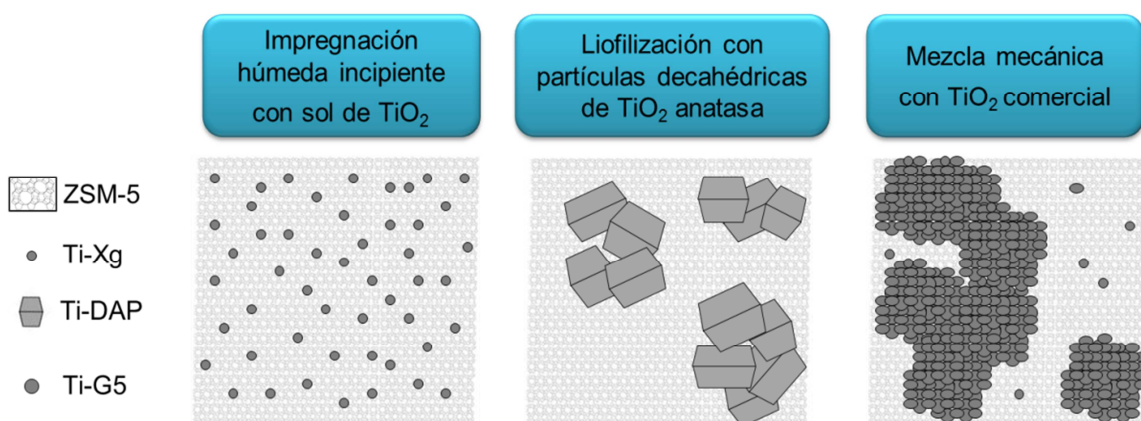


Figura 3. 34. Esquema de los sistemas bifuncionales según la naturaleza del TiO₂ incorporado.

Los sistemas bifuncionales preparados con nanopartículas de sol de TiO₂ por impregnación húmeda incipiente, se caracterizan por una dispersión homogénea de nanopartículas de TiO₂ en torno a 5 nm cubriendo la zeolita. Sin embargo, en las muestras preparadas por mezcla mecánica ZxMy se observan partículas de zeolita totalmente recubiertas de nanopartículas de TiO₂ de alrededor de 15 nm, que coexisten con partículas de zeolita aisladas. Además, se aprecian aglomerados de TiO₂ de 100 nm aproximadamente. Por

último en los híbridos zeolita/DAP, también se aprecia esta distribución heterogénea del Ti-DAP en la zeolita, pero en este caso, con un tamaño de partícula de alrededor de 100 nm.

El mecanismo de reacción fotocatalítica en las especies aisladas altamente dispersadas en zeolitas es completamente diferente del mecanismo que opera en partículas semiconductoras de óxido de titanio [35]. Así, la diferencia en los resultados fotocatalíticos puede estar asociada a la diferencia en la distribución del TiO₂ en la zeolita dependiendo en cada caso del tipo de óxido de titanio utilizado.

Las principales propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas de adsorción-desorción N₂ de los de los híbridos zeolita/TiO₂ analizadas en los apartados anteriores, muestran que todos los híbridos zeolita/TiO₂ preparados exhiben una mezcla típica entre isothermas de Tipo I/Tipo II. Sin embargo, el área superficial de las muestras Z5I3 y zeolita/DAP es mayor que la del sistema Z5M2, como era de esperar debido al menor contenido en TiO₂ en estas muestras. Además, el aumento de la mesoporosidad debido a la incorporación del TiO₂ es más pronunciado para el sistema híbrido preparado mediante el método de mezcla mecánica. Este aumento en la mesoporosidad con una distribución bimodal de mesoporos, puede promover la difusión de reactivos y productos que mejoran el rendimiento fotocatalítico.

Comparando la cantidad de VOCs adsorbido en los diferentes híbridos preparados, se observa una tendencia diferente para HCHO y C₂HCl₃. En el caso del HCHO, se detecta una adsorción similar en los sistemas Z5I3, Z5M2 y Z5/DAP, a pesar del distinto contenido de TiO₂ incorporado. Aunque la zeolita Z5 tratada térmicamente tiene baja capacidad de adsorción de formaldehído, la muestra Z5I3 tiene una capacidad de adsorción similar a Z5M2, debido a la alta afinidad del óxido de titanio por el aldehído. Lo contrario ocurre en el caso de la muestra Z5M2, en la que a pesar de tener un 50 % peso de Ti-G5 y este tener una alta capacidad de adsorción de formaldehído, el valor obtenido es más bajo del esperado. Por esta razón se ha calculado la cantidad teórica de HCHO adsorbido en la muestra Z5M2 teniendo en cuenta el contenido real de TiO₂, obteniendo un valor de 1.000 μmol g⁻¹_{catal.} aproximadamente; sin embargo, el valor real experimental de los ensayos realizados es de 400 μmol g⁻¹_{catal.} Este resultado sugiere que la formación de agregados de TiO₂ sobre la muestra Z5M2, disminuye la fracción de TiO₂ expuesta en la superficie de la zeolita y consecuentemente disminuye la cantidad de HCHO adsorbido. Como se ha analizado anteriormente, las micrografías indican una mayor dispersión del TiO₂ en el sistema Z5I3, favoreciendo la cantidad de HCHO adsorbido a pesar de tener menor contenido de TiO₂. En el caso de la muestra Z5/DAP, la capacidad de adsorción de formaldehído asociada a la alta adsorción de la zeolita sin tratar térmicamente, ya que estas muestras están compuestas por un 92 % peso de zeolita (Z5 = 473 μmol g⁻¹_{catal.} vs Z5/DAP = 318). En el caso de la capacidad de adsorción de C₂HCl₃, los híbridos Z5I3, Z5M2 y Z5/DAP presentan una capacidad de adsorción similar, siendo el contenido en aluminosilicato del sistema final el que determina la adsorción de esta molécula. Así, los híbridos Z5I3 y Z5/DAP compuestos por un 92 % en zeolita, son los que tienen mayor capacidad de adsorción de C₂HCl₃. Además, la zeolita sin tratar térmicamente es capaz de

adsorber mayor cantidad de moléculas organocloradas, por lo que la capacidad de adsorción del sistemas Z5/DAP es mayor que el sistema Z5I3. Por último, el híbrido Z5M2 presenta la menor capacidad de adsorción de C₂HCl₃ asociada a un menor contenido en zeolita.

3.5.1 Espectroscopia UV-Vis

A continuación se muestra un estudio comparativo de las propiedades ópticas de los materiales seleccionados, así como de los materiales de referencia. En la Figura 3. 35 se han representado los espectros de reflectancia difusa de acuerdo con la función de *Kubelka-Munk* para la zeolita Z5 y el TiO₂ utilizado en la preparación de los híbridos (Ti-Xg, Ti-G5 y Ti-DAP), así como los sistemas bifuncionales obtenidos (Z5M2, Z5I3, y Z5/DAP).

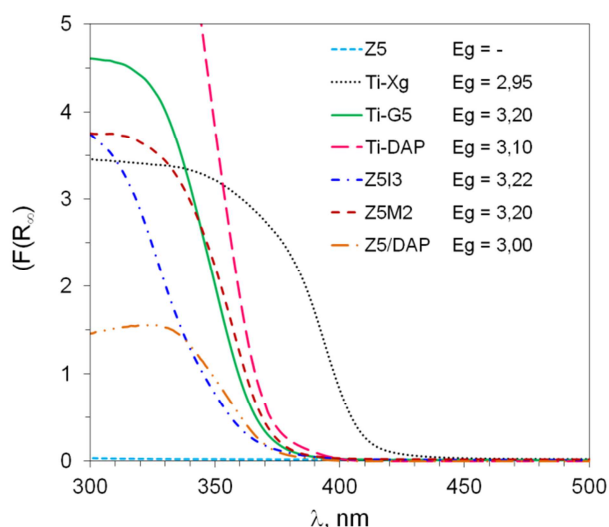


Figura 3. 35. Función de Kubelka-Munk frente a longitud de onda para Z5, Ti-Xg, Ti-G5, Ti-DAP, Z5I3, Z5M2 y Z5/DAP.

Como se ha comentado anteriormente, las zeolitas son transparentes a la radiación [20]. La absorción de Ti-Xg está claramente desplazada a longitudes de onda más altas con respecto a la del TiO₂ comercial y el Ti-DAP. La energía de *band gap* se ha calculado utilizando la función *Kubelka-Munk* con el método *Tauc plot* $(\alpha h\nu) = \alpha_0 (h\nu - E_g)^\gamma$. En esta ecuación, la naturaleza de la transición se denota por el coeficiente γ con valores de 1/2 ó 2 para transiciones permitidas directas e indirectas y 3/2 ó 3 para transiciones prohibidas directas e indirectas, respectivamente. La energía de *band gap* de la fase cristalina TiO₂-anatasa del óxido de titanio comercial se ha calculado asumiendo transiciones permitidas indirectas, obteniendo un valor de alrededor de 3,2 eV [65]. En el caso del TiO₂-rutilo, el *band gap* está dominado por transiciones permitidas indirectas aunque también hay transiciones prohibidas directas [66, 67]. Por tanto, en el caso del Ti-Xg se ha calculado la energía de *band gap* considerando transiciones permitidas indirectas y prohibidas directas, obteniendo valores

similares de 2,9 -3,0 eV. Sin embargo, en muestras preparadas con un sol de TiO₂ similar al sintetizado en este estudio depositado en láminas delgadas sobre cilindros de vidrio de borosilicato, se obtuvieron valores de *band gap* de 3,30 eV [68]. Estas diferencias entre ambos materiales se han relacionado a la diferente naturaleza de las muestras (láminas delgadas frente a material en polvo) y a cambios en la temperatura del tratamiento térmico (350 °C frente 500 °C). Finalmente, el Ti-DAP aparece ligeramente desplazado respecto al Ti-G5, con un valor de *band gap* de 3,10 eV. Este desplazamiento se ha asignado a que la energía de *band gap* y la absorción UV del TiO₂ se ve afectada por las facetas expuestas del TiO₂ siguiendo el siguiente orden: {0 1 0} > {1 0 1} > {0 0 1} [46]. Así, el desplazamiento de la absorción hacia el azul que se observa para el Ti-DAP, puede deberse a la presencia de la familia de planos {0 0 1} asociadas a su estructura decaédrica.

La muestra Z5I3 y Z5/DAP presentan una curva de absorción UV-Vis similar a la obtenida para el TiO₂-anatasa, aunque desplazada a menores longitudes de onda. Este desplazamiento apunta que la hibridación del sol de TiO₂ con la zeolita ZSM-5 inhibe la formación de las fases cristalinas rutilo y brookita. En otro estudio, Durgakumari et al. relacionaron el desplazamiento observado en los espectros de reflectancia difusa hacia el azul a la formación de enlace Ti-O-Si cuando se utilizaba un bajo contenido de titanio (15 % peso o inferior). Estos autores sugirieron que las nanopartículas de sol de TiO₂ de pequeño tamaño pueden interaccionar con la zeolita durante las calcinaciones a través de la deshidroxilación [69]. Sin embargo, Gläser et al. incorporaron TiO₂ en una zeolita a través de la síntesis de un sol de TiO₂ y no observaron diferencias aparentes en las propiedades ópticas, probablemente debido al mayor contenido en óxido de titanio (25 % peso) [70]. En el caso de la muestra Z5M2, la curva de absorción UV-Vis es muy similar a la obtenida con el Ti-G5 con el que se ha preparado el híbrido.

3.5.2 Migración electroforética

Finalmente, se ha estimado la fracción de TiO₂ expuesta en los híbridos zeolita/TiO₂ mediante medidas de movilidad electroforética. La Figura 3. 36 representa la variación del potencial zeta en función del pH del TiO₂ y de la zeolita Z5 utilizados en la preparación de los sistemas híbridos y de los sistemas bifuncionales preparados.

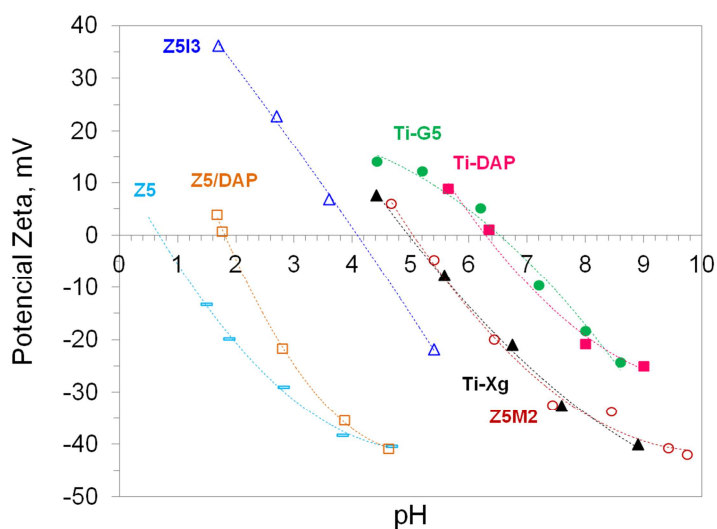


Figura 3. 36. Variación del potencial zeta con el pH para las muestras: Z5, Ti-Xg, Ti-G5, Ti-DAP, Z5I3, Z5M2 y Z5/DAP.

Como se ha analizado anteriormente, la zeolita Z5 presenta un punto isoeléctrico a pH inferior a 1. El Ti-Xg, en suspensión acuosa presenta un punto IEP a pH = 5 mientras que Ti-G5 y el Ti-DAP tienen el IEP a pH = 6,5. El IEP del TiO₂ ha sido estudiado por numerosos autores y la mayoría de los estudios obtiene un IEP a pH entre 5-7 [71-75]. De esta manera, es previsible una carga superficial de carácter positivo a valores de pH < 5-7 y una carga negativa a valores superiores de pH > 5-7. Las medidas de movilidad electroforética en la zona cercana a pH = 6 son difíciles de realizar ya que el proceso de agregación al que se ven sometidas las suspensiones avanza muy rápidamente cerca de esta zona. Las diferencias entre los valores del IEP de los diferentes titanios se deben principalmente a las formas cristalográficas del TiO₂ rutilo y anatasa, observándose una tendencia general de IEP algo mayor en anatasa que en rutilo [76]. Por lo tanto, la diferencia observada entre Ti-Xg (pH = 5) y los demás TiO₂ utilizados en la síntesis de los híbridos, se debe a la presencia de la fase cristalina TiO₂-rutilo. En el caso del Ti-DAP el IEP (pH = 6,4) es muy similar al obtenido para el Ti-G5 (pH = 5,9) a pesar de contener otras fases cristalinas de TiO₂. Este resultado probablemente está relacionado con la presencia de la familia de planos {0 0 1} en el caso del Ti-DAP [49]. Consecuentemente, la fuerza ácida media de los grupos hidroxilos superficiales es del orden Ti-Xg > Ti-DAP ~ Ti-G5. Así, las especies -O⁻ en las zeolitas tienen afinidad eléctrica por las especies -OH₂⁺ presentes en la superficie del TiO₂ a un pH entre 2 y 6 y se espera que exista una buena interacción entre ambas fases.

Las curvas obtenidas para las muestras Z5I3, Z5M2 y Z5/DAP se encuentran entre las curvas definidas para los materiales de los que proceden (TiO₂ y Z5). Se ha estimado la fracción molar aparente del titanio expuesto en la superficie (X_{Ti}) considerando la ecuación de Park modificada, que considera el punto isoeléctrico de los materiales individuales y de los híbridos [77]:

$$IEP_{YTi} = (1 - X_{Ti})IEP_Y + X_{Ti}IEP_{Ti}$$

Ec. 3.12

donde IEP_{YTi} es el punto isoeléctrico del híbrido, X_{Ti} es la fracción molar de TiO₂ expuesta, IEP_Y es el punto isoeléctrico del adsorbente y IEP_{Ti} es el punto isoeléctrico del TiO₂. De acuerdo con este cálculo, se han obtenido valores de 79 % y 74 % para Z5I3 y Z5M2 respectivamente. Estos resultados explican la similitud en la capacidad de adsorción del aldehído de las muestras Z5I3 respecto a Z5M2 y la alta eficiencia fotocatalítica de la muestra Z5I3 a pesar de tener un menor contenido en TiO₂. Respecto al sistema Z5/DAP, la fracción molar expuesta de TiO₂ es sensiblemente menor con un valor del 21 %. Sin embargo, la capacidad de adsorción de HCHO es similar a la de los otros híbridos asociado a la elevada capacidad de adsorción de la zeolita sin tratar térmicamente. A pesar de la baja fracción molar de TiO₂ expuesta en el sistema Z5/DAP, presenta una elevada actividad fotocatalítica. Los resultados alcanzados con este fotocatalizador son consistentes con la literatura, donde se indica que las partículas decaédricas de TiO₂ anatasa (Ti-DAP) son más eficientes que el TiO₂ para la fotodegradación de los contaminantes del aire [50, 52]. Debido a las características especiales de la estructura del Ti-DAP, con fases {0 0 1} expuestas, alta cristalinidad y baja densidad de defectos, este material puede promover la eficiencia fotocatalítica [47]. Se ha propuesto que la familia de planos {0 0 1} del Ti-DAP pueden promover la oxidación fotocatalítica tanto directa como la mediada por especies OH[•] [78]. Además, la presencia de partículas Ti-DAP con planos (0 0 1) promueven una separación más eficiente de los pares electrón-hueco [79]. En la Figura 3. 38 se ha representado un esquema de los procesos que pueden dominar para cada contaminante estudiado para los sistemas zeolita/DAP.

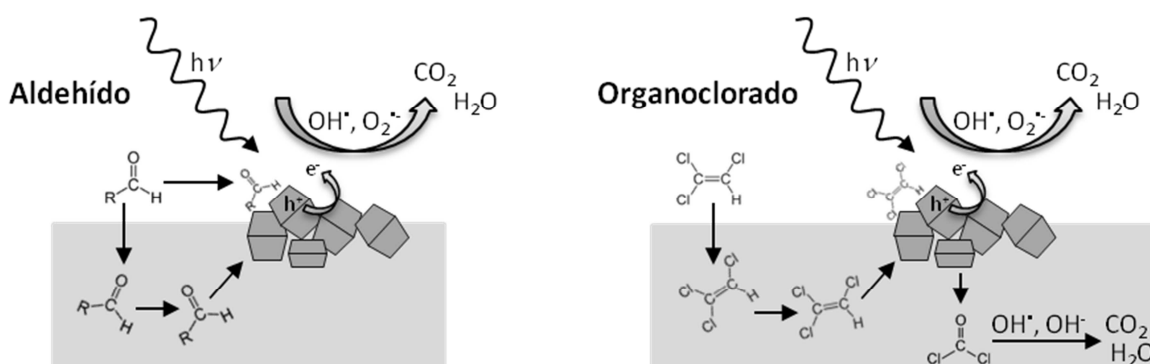


Figura 3. 37. Esquema de la fotooxidación de un aldehído (izquierda) o de un compuesto organoclorado (derecha) para los híbridos zeolita/DAP. Zeolita (■) y Ti-DAP (▴).

En la parte izquierda del esquema, se ha representado el proceso de degradación fotocatalítica de un aldehído en los sistemas zeolita/DAP. El aldehído puede ser adsorbido tanto en la zeolita sin tratar térmicamente como en el TiO₂, ya que ambos materiales presentan una elevada capacidad de adsorción por estas moléculas. Después, se produce un proceso de difusión del aldehído desde la zeolita al Ti-DAP donde es degradado. Las moléculas de

aldehído que son directamente adsorbidas por el TiO₂, son degradadas directamente en el semiconductor. En la parte de la derecha del esquema, aparece representado el proceso fotocatalítico que tiene lugar en el híbrido zeolita/DAP cuando se trata de una molécula organoclorada como el tricloroetileno. En este caso, la adsorción tiene lugar en el aluminosilicato. Las moléculas de gas adsorbidas migran hacia el Ti-DAP, donde tiene lugar la degradación fotocatalítica. Como se ha explicado anteriormente, en la fotooxidación de C₂HCl₃ se pueden formar diferentes subproductos de reacción, como el COCl₂. Este compuesto puede ser adsorbido por la zeolita y mineralizado. De esta manera, se disminuye la selectividad a subproductos de reacción respecto al Ti-DAP.

Los métodos de preparación abordados en este estudio, el método de impregnación húmeda incipiente, el método de mezcla mecánica y el método de liofilización conducen a materiales híbridos fotoactivos con excelente rendimiento fotocatalítico bajo irradiación UV-Vis para la degradación de aldehídos y compuestos organoclorados, mejorando las propiedades del TiO₂ de referencia. Cada método presenta ventajas e inconvenientes que deben ser considerados. El método de impregnación húmeda incipiente requiere de precursores de óxido de titanio de precio elevado si se compara con el óxido de titanio comercial seleccionado en el método de mezcla mecánica. Además, la preparación de sol de TiO₂ es un proceso largo ya que el sol de TiO₂ debe ser dializado hasta alcanzar el pH deseado. Sin embargo, este método da lugar a una distribución homogénea de nanopartículas de TiO₂ bien dispersadas en la zeolita. Por el contrario, el método de mezcla mecánica es una aproximación simple y fácilmente escalable para preparar sistemas híbridos. Aunque este método da como resultado una menor dispersión del TiO₂ y por consiguiente, una fracción más pequeña de centros fotoactivos expuestos, la generación de mesoporos durante la síntesis (debido a la separación entre partículas o agregados) que puede favorecer la difusión de las especies adsorbidas a los centros fotoactivos, promoviendo así el proceso de mineralización. Finalmente, el método de liofilización da lugar a semiconductores que a pesar de tener bajo contenido en TiO₂ obtienen altos rendimientos fotocatalíticos principalmente asociados a la estructura del Ti-DAP. Asimismo, es un método de síntesis que permite preparar los híbridos de manera ecológica sin utilizar disolventes orgánicos y que combina las propiedades de ambos materiales manteniendo la estructura microporosa de las zeolitas así como la alta cristalinidad del Ti-DAP.

3.6 EFECTO SINÉRGICO ENTRE LA ZEOLITA Y EL TiO₂

Con los resultados mostrados en este estudio, se ha observado una clara mejora en la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores híbridos zeolita/TiO₂ respecto al TiO₂ de referencia. Con el objetivo de explicar estos resultados, se han realizado una serie de experimentos variando la distribución de la zeolita ZSM-5 y el TiO₂ en el soporte donde se coloca la muestra en el reactor, manteniendo constante la cantidad total de cada componente.

Para realizar este estudio se ha seleccionado el sistema Z5M2. El soporte de la muestra se ha dividido en dos secciones equivalentes, una próxima a la entrada de los reactivos y otra más próxima a la salida de estos. Así, se han llevado a cabo dos conjuntos de experimentos en los que la zeolita o el fotocatalizador se colocaron en la entrada o en la zona de salida del soporte. En el primer caso, el adsorbente (Z5) se ha colocado en la zona del soporte más próxima a la entrada del flujo de gases y el fotocatalizador (TiO₂) se ha situado contiguo al adsorbente, es decir, en la zona del soporte más próxima a la salida de los gases dando lugar a la distribución Z5-TiO₂. En el segundo caso, las posiciones de la zeolita y el TiO₂ son inversas y el TiO₂ se ha situado más cerca de la entrada del reactor (disposición TiO₂-Z5). En el primer caso, el contaminante se expone primero a la zeolita mientras que en el segundo caso, el contaminante se expone primero al semiconductor. Se han realizado otros dos experimentos utilizando exclusivamente Ti-G5 o el híbrido preparado por el método de mezcla mecánica (Z5M2). En todos los casos se ha mantenido la relación 1:1 entre la zeolita y el TiO₂. La Figura 3. 37(a) y (b) muestra las velocidades de fotodegradación y formación de CO₂ obtenidas en las cuatro configuraciones estudiadas para la degradación de formaldehído y tricloroetileno. Además se ha incluido un esquema de la distribución de los materiales en el reactor.

En primer lugar, en la Figura 3. 37(a) se observa claramente que la presencia de zeolita Z5 da como resultado mayores velocidades de fotodegradación de HCHO y formación de CO₂, independientemente de su ubicación en el soporte. De este modo, cualquiera de las dos configuraciones Z5-TiO₂ o TiO₂-Z5, obtiene una mejora notable en la velocidad de fotodegradación de HCHO respecto al TiO₂, especialmente para la disposición TiO₂-Z5. De acuerdo con las mediciones de adsorción de HCHO, el TiO₂ es un material clave para la adsorción de aldehídos. La incorporación del material microporoso en la configuración, favorece la eficiencia fotocatalítica a pesar de disminuir la capacidad de adsorción de HCHO. Por lo tanto, el aumento de la eficiencia fotocatalítica no puede ser asignado a la mejora de las propiedades de adsorción por la zeolita. La velocidad de formación de CO₂ es menor que la velocidad de fotooxidación de formaldehído para las disposiciones Z5-TiO₂ o TiO₂-Z5, lo que sugiere que las especies intermedias de reacción (es decir, HCOO⁻) podrían permanecer adsorbidas en la zeolita. Las mayores velocidades de fotodegradación de formaldehído y de formación de CO₂ se obtienen para el híbrido Z5M2 con un valor de 0,8 μmol s⁻¹ g⁻¹ de TiO₂. Por lo tanto, el contacto íntimo entre ambas fases, adsorbente y fotocatalizador en el sistema bifuncional Z5M2, da como resultado una actividad fotocatalítica superior a la esperada de la combinación de las fases separadas, Z5-TiO₂ o TiO₂-Z5. Además, en el híbrido Z5M2 la cantidad de CO₂ producida es similar a la cantidad de formaldehído reaccionado, lo que indica que la mayor parte del aldehído se mineraliza.

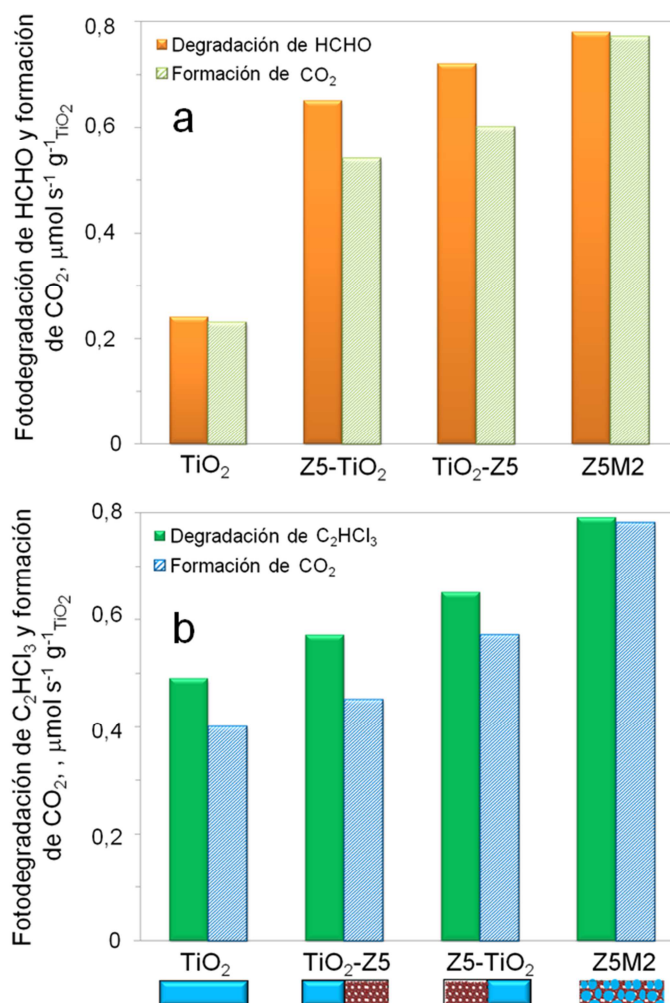


Figura 3. 38. Influencia de la distribución de la zeolita y el TiO₂ en la fotodegradación de: (a) formaldehído 900 mL min⁻¹ y (b) tricloroetileno 700 mL min⁻¹. Condiciones de operación: concentración de formaldehído [HCHO]=15 ppm y de tricloroetileno [C₂HCl₃]= 25 ppm.

Una tendencia similar se observa para la fotodegradación de tricloroetileno, donde las velocidades de fotooxidación obtenidas con las diferentes configuraciones siguen el orden: TiO₂ < TiO₂-Z5 < Z5-TiO₂ < Z5M2. En este caso, a diferencia que sucede con el formaldehído, la configuración en la que la zeolita se posiciona primero y después el TiO₂ (Z5-TiO₂), mejora a su inversa. La zeolita presenta una gran capacidad de adsorción de tricloroetileno, lo que sugiere que puede actuar como un sistema tampón adsorbiendo parte del tricloroetileno y posteriormente transfiriéndoselo a la fase semiconductora. El material híbrido Z5M2 mejora notablemente la eficiencia del TiO₂, con valores de degradación de C₂HCl₃ y de velocidad de formación de CO₂ de alrededor de 0,78 μmol s⁻¹ g⁻¹ en comparación con 0,4-0,5 μmol s⁻¹ g⁻¹ para TiO₂. Debe prestarse especial atención al parámetro relacionado con la formación de dióxido de carbono, con valores que casi duplican los obtenidos para el TiO₂ de referencia.

La naturaleza del VOC determinará la vía preferente de la reacción. En el caso del HCHO, que se adsorbe fuertemente los centros activos del TiO₂, el contenido en TiO₂ y la

dispersión en el híbrido final, serán parámetros importantes para controlar la eficiencia del proceso fotocatalítico. La oxidación fotocatalítica del C₂HCl₃ es un mecanismo más complejo que conlleva la formación de varios subproductos de reacción junto al CO₂. El compuesto organoclorado se adsorbe preferiblemente en la zeolita en lugar del óxido de titanio. Además, la conversión de C₂HCl₃ y la selectividad a CO₂ siguen una tendencia opuesta respecto a la capacidad de adsorción, lo que indica que otros factores diferentes a la adsorción están implicados en el proceso fotocatalítico.

Los resultados demuestran que la presencia de la zeolita ZSM-5 en los híbridos mejora la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ para la fotooxidación de VOCs de distinta naturaleza, favoreciendo la migración de las moléculas contaminantes del adsorbente al TiO₂, o de los subproductos de reacción desde el TiO₂ hasta el adsorbente. Además, los resultados indican claramente que un contacto íntimo entre la zeolita ZSM-5 y el TiO₂, como el desarrollado en todos los sistemas bifuncionales zeolita/TiO₂ preparados en esta memoria, da como resultado un efecto sinérgico para la fotooxidación de VOCs.

Este efecto sinérgico desarrollado entre el adsorbente y el fotocatalizador (Z5M2) puede ser debido a dos procesos distintos. Por un lado, el proceso denominado “adsorción & transporte”, que se basa en una adsorción débil sobre la superficie de sílice del contaminante seguido por la difusión superficial de los contaminantes en los dominios del fotocatalizador [80]. De acuerdo con resultados previos obtenidos para silicatos de magnesio, debido a sus propiedades adsorbentes la zeolita puede actuar como un amortiguador del VOC [27]. De igual manera, la zeolita pueden retener una concentración de VOC constante en las proximidades de los sitios fotoactivos del TiO₂, lo que permite la difusión de los productos de reacción no deseables cuando estos se forman y probablemente, la subsecuente reacción con especies reactivas tales como OH[•] o O₂^{•-}. Por tanto, la zeolita actúa como un almacén, aumentando la concentración del contaminante cerca del fotocatalizador. Además, la presencia de la zeolita reduce la reacción de las especies reactivas formadas en TiO₂ con el soporte orgánico [81].

El segundo proceso que puede tener lugar con el efecto sinérgico es el denominado “degradación remota”, que consiste en la difusión de especies activas del dióxido de titanio de donde se forman a los dominios inertes sobre los que se adsorbe el contaminante [82]. La zeolita pueden estabilizar intermedios reactivos en varias reacciones fotoquímicas. De esta manera, las especies reactivas tales como OH[•] o O₂^{•-} que se forman durante el proceso fotocatalítico en la fase del TiO₂, se pueden estabilizar en la estructura rígida de la zeolita, en donde las moléculas orgánicas adsorbidas pueden ser alcanzadas de manera eficiente por estas especies reactivas [28]. Así, la fotodegradación puede ser atribuida principalmente a la migración superficial de especies activas, que pueden migrar una distancia relativamente grande antes de reaccionar [83]. Se ha publicado que las especies oxidantes o de hidrógeno pueden viajar distancias relativamente elevadas en superficies inertes, tales como el silicio [84, 85]. Además, los radicales hidroxilo generados en la superficie del TiO₂ pueden migrar a través de una matriz de silicio [86]. Haick y Paz publicaron estudios en los que la oxidación de

especies fotogeneradas en el dióxido de titanio, son capaces de inducir la mineralización de cadenas alifáticas ancladas a la sílice inerte debido a la difusión de las especies oxidantes en la superficie [83].

Por lo tanto, la zeolita, además de actuar como adsorbente y difusor de los VOCs, también podría estabilizar las especies OH[•] o O₂^{•-} logrando así una mejora en la actividad fotocatalítica. En base a los resultados obtenidos para la fotodegradación de HCHO y C₂HCl₃ y la capacidad de adsorción de la zeolita para cada compuesto, ambos fenómenos parecen coexistir en los sistemas bifuncionales zeolita/TiO₂ desarrollados en este estudio.

3.7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Shirazi, E. Jamshidi, M.R. Ghasemi, *Cryst. Res. Technol.* 43 (2008) 1300-1306.
- [2] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 5 ed., ELSEVIER, Amsterdam, Países Bajos, 2007.
- [3] S.T. Martin, C.L. Morrison, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13695-13704.
- [4] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier Science, Amsterdam, Países Bajos, 2007.
- [5] D.P. Serrano, G. Calleja, J.A. Botas, F.J. Gutierrez, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 1-9.
- [6] J.-A. Ke, I. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 68 (2001) 157-165.
- [7] B. Xu, S. Bordiga, R. Prins, J.A. van Bokhoven, *Appl. Catal. A* 333 (2007) 245-253.
- [8] H. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65-71.
- [9] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* 192 (1993) 55-69.
- [10] I. Diaz, A. Mayoral, *Micron* 42 (2011) 512-527.
- [11] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemania, 2010.
- [12] A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Angew. Chem.* 113 (2001) 1136-1138.
- [13] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207-219.
- [14] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Science, Amsterdam, Países Bajos, 2013.
- [15] Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chem. Rev.* 106 (2006) 896-910.
- [16] J. Rouquerol, F. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Science, Londres, Inglaterra, 1998.
- [17] P.J.M. Carrott, K.S.W. Sing, *Chem. Ind.* 17 (1986) 786-787.
- [18] S.G. Pouloupoulos, V.J. Inglezakis, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier Science, Amsterdam, Países Bajos, 2006.
- [19] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3115-3121.
- [20] M. Takeuchi, M. Hidaka, M. Anpo, *J. Hazard. Mater.* 237-238 (2012) 133-139.
- [21] M. Takeuchi, T. Kimura, M. Hidaka, D. Rakhmawaty, M. Anpo, *J. Catal.* 246 (2007) 235-240.
- [22] S. Suárez, M. Yates, P. Avila, J. Blanco, *Catal. Today* 105 (2005) 499-506.
- [23] N. Miranda-García, S. Suárez, B. Sánchez, J.M. Coronado, S. Malato, M.I. Maldonado, *Appl. Catal. B* 103 (2011) 294-301.
- [24] K. Guesh, C. Márquez-Álvarez, Y. Chebude, I. Díaz, *Appl. Surf. Sci.* 378 (2016) 473-478.
- [25] R.E. Ballmoos, J.B. Higgins, *IZA Amsterdam*, Países Bajos (1990).
- [26] H. Zhang, J.F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481-3487.

- [27] S. Suárez, J.M. Coronado, R. Portela, J.C. Martín, M. Yates, P. Ávila, B. Sánchez, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5892-5896.
- [28] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 11501-11507.
- [29] C.H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu, J.H. Xu, *Appl. Catal. B* 54 (2004) 41-50.
- [30] T. Noguchi, A. Fujishima, K. Hashimoto, P. Sawunyama, *Environ. Sci. Technol.* 32:23 (1998) 3831-3833.
- [31] Y. Kuwahara, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 2407-2416
- [32] Y. Kuwahara, J. Aoyama, K. Miyakubo, T. Eguchi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Catal.* 285 (2012) 223-234.
- [33] W.A. Jacoby, D.M. Blake, R.D. Noble, C.A. Koval, *J. Catal.* 157 (1995) 87-96.
- [34] M.R. Nimlos, W.A. Jacoby, D.M. Blake, T.A. Milne, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 732-740.
- [35] J. Zhang, Y. Hu, M. Matsuoka, H. Yamashita, M. Minagawa, H. Hidaka, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* 105(35) (2001) 8395-8398.
- [36] N.R.C. Fernandes Machado, V.S. Santana, *Catal. Today* 107-108 (2005) 595-601.
- [37] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3115-3121.
- [38] M. Nikazara, K. Gholivand, K. Mahanpoor, *Kinet Catal* 48 (2007) 214-220.
- [39] X. Gao, I.E. Wachs, *Catal. Today* 51 (1999) 233-254.
- [40] D. Chen, Z. Qu, Y. Sun, K. Gao, Y. Wang, *Appl. Catal. B* 142-143 (2013) 838-848.
- [41] H. Liu, X. Wang, C. Pan, K.M. Liew, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 8044-8053.
- [42] G. Busca, J. Lamotte, J.C. Lavalley, V. Lorenzelli, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5197-5202.
- [43] G. Tian, H. Fu, L. Jing, B. Xin, K. Pan, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3083-3089.
- [44] A.R. Liu, S.M. Wang, Y.R. Zhao, Z. Zheng, *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 131-134.
- [45] S. Sun, J. Ding, J. Bao, C. Gao, Z. Qi, C. Li, *Catal. Lett.* 137 (2010) 239-246.
- [46] J. Pan, G. Liu, G.Q. Lu, H.-M. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50 (2011) 2133-2137.
- [47] F. Amano, O.-O. Prieto-Mahaney, Y. Terada, T. Yasumoto, T. Shibayama, B. Ohtani, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2601-2603.
- [48] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3062-3069.
- [49] F. Amano, T. Yasumoto, O.O.P. Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, Y. Terada, B. Ohtani, *Top. Catal.* 53 (2010) 455-461.
- [50] M. Janczarek, E. Kowalska, B. Ohtani, *Chem. Eng. J.* 289 (2016) 502-512.
- [51] H.B. Jiang, Q. Cuan, C.Z. Wen, J. Xing, D. Wu, X.-Q. Gong, C. Li, H.G. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 50 (2011) 3764-3768.
- [52] N. Sugishita, Y. Kuroda, B. Ohtani, *Catal. Today* 164 (2011) 391-394.
- [53] A.H. Alwash, A.Z. Abdullah, N. Ismail, *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 7 (2013) 375-383.

- [54] B. Ohtani, Chem. Lett. 37 (2008) 217-229.
- [55] M. Coduri, M. Maisano, V. Dozzi Maria, E. Selli, Z Phys. Chem. 230 (2016) 1233-1248.
- [56] A.A. Gribb, J.F. Banfield, Am. Mineral. 82 (1997) 717-728.
- [57] H. Yamashita, H. Li, Nanostructured Photocatalysts: Advanced Functional Materials, Springer International Publishing, Basilia, Suiza, 2016.
- [58] K.D. Dubois, A. Petushkov, E. Garcia Cardona, S.C. Larsen, G. Li, J. Phys. Chem. Lett. 3 (2012) 486-492.
- [59] X.S. Zhao, Q. Ma, G.Q. Lu, Energ. Fuel. 12 (1998) 1051-1054.
- [60] N.Y. Chen, J. Phys. Chem. 80 (1976) 60-64.
- [61] S. Zhang, N. Fujii, Y. Nosaka, J. Mol. Catal. A: Chem. 129 (1998) 219-224.
- [62] K. Hashimoto, K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami, Y. Kera, Appl. Catal. B 30 (2001) 429-436.
- [63] H. Chen, A. Matsumoto, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, Colloid Surface A 157 (1999) 295-305.
- [64] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis, M. Che, J. Phys. Chem. 100 (1996) 16041-16044.
- [65] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 6716-6723.
- [66] C. Anderson, A.J. Bard, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 2611-2616.
- [67] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R.d. Coss, G. Oskam, Nanotechnology 19 (2008) 145605.
- [68] M.D. Hernández-Alonso, I. Tejedor-Tejedor, J.M. Coronado, J. Soria, M.A. Anderson, Thin Solid Films 502 (2006) 125-131.
- [69] V. Durgakumari, M. Subrahmanyam, K.V. Subba Rao, A. Ratnamala, M. Noorjahan, K. Tanaka, Appl. Catal. A 234 (2002) 155-165.
- [70] A. Tawari, W.-D. Einicke, R. Gläser, Catalysts 6 (2016) 31.
- [71] K. Suttiponpanit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, Nanoscale Res Lett 6 (2010) 1-8.
- [72] M. Kosmulski, Chemical Properties of Material Surfaces, CRC Press, Nueva York, Estados Unidos, 2001.
- [73] C.E. McNamee, Y. Tsujii, M. Matsumoto, Langmuir 21 (2005) 11283-11288.
- [74] J.M. Berg, A. Romoser, N. Banerjee, R. Zebda, C.M. Sayes, Nanotoxicology 3 (2009) 276-283.
- [75] N. Spanos, I. Georgiadou, A. Lycourghiotis, J. Colloid Interface Sci. 172 (1995) 374-382.
- [76] M. Kosmulski, Adv. Colloid Interface Sci. 99 (2002) 255-264.
- [77] F.J. Gil-Llambias, A.M. Escudey-Castro, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1982) 478-479.

- [78] M. Maisano, M.V. Dozzi, M. Coduri, L. Artiglia, G. Granozzi, E. Selli, Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 9745-9754.
- [79] B. Ohtani, Catalysts 3 (2013) 942-953.
- [80] F. Fresno, R. Portela, S. Suarez, J.M. Coronado, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 2863-2884.
- [81] M. Noorjahan, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, P. Boule, Appl. Catal. B 47 (2004) 209-213.
- [82] Y. Paz, Solid State Phenom 162 (2010) 135-162.
- [83] H. Haick, Y. Paz, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 3045-3051.
- [84] S. Suarez, M. Yates, A.L. Petre, J.A. Martin, P. Avila, J. Blanco, Appl. Catal. B 64 (2006) 302-311.
- [85] P. Baeza, M. Villarroel, P. Ávila, A. López Agudo, B. Delmon, F.J. Gil-Llambías, Appl. Catal. A 304 (2006) 109-115.
- [86] S.-C. Lee, H. Guo, W.-M. Li, L.-Y. Chan, Atmos. Environ. 36 (2002) 1929-1940.

CAPÍTULO 4. SISTEMAS HÍBRIDOS ZEOLITA/WO₃-Pt SENSIBLES A LA LUZ VISIBLE

El desarrollo de fotocatalizadores activos en presencia de luz visible, es una línea de investigación en desarrollo, ya que permite aprovechar la radiación solar a longitudes de onda entre 400 y 700 nm. En este capítulo se ha sintetizado WO_3 -Pt mediante el método de fotodeposición y se ha analizado la influencia de la presencia de Pt en las propiedades fotocatalíticas. El WO_3 -Pt se ha incorporado en las diferentes zeolitas mediante liofilización, dando lugar a la serie de fotocatalizadores denominados Zx/ WO_3 -Pt. Estos fotocatalizadores son muy novedosos, ya que no se han encontrado estudios en la bibliografía en los que se haya analizado la influencia de la naturaleza de la zeolita, en las propiedades fotocatalíticas del sistema WO_3 -Pt. Las muestras Zx/ WO_3 -Pt se han caracterizado mediante numerosas técnicas con el fin de conocer su composición, su capacidad de absorción en el UV-Vis y sus características texturales, estructurales y morfológicas. Después, se ha evaluado la capacidad de adsorción y la actividad fotocatalítica utilizando radiación UV-A y visible, para los distintos contaminantes. Por último se han correlacionado los resultados obtenidos en un reactor discontinuo y otro de flujo continuo, determinando una función que ha permitido relacionar ambos resultados.

4.1 SISTEMA WO_3 -Pt

El óxido de tungsteno (WO_3), con un valor de *band gap* que va desde 2,5 a 2,8 eV y con una banda de valencia más profunda a +3,1 eV, puede absorber eficientemente luz visible y puede ser un sustituto interesante al TiO_2 para la degradación de compuestos orgánicos utilizando luz visible como fuente irradiación. Además, el WO_3 es un semiconductor no tóxico, resistente a la fotocorrosión y presenta propiedades físico-químicas estables [1]. Sin embargo, sus aplicaciones son limitadas debido a su bajo potencial de reducción. Una de las formas de promover la eficiencia fotocatalítica es mediante la adición de una pequeña cantidad Pt. En este estudio se han preparado fotocatalizadores WO_3 -Pt mediante el método de fotodeposición. La cantidad de Pt se ha fijado en un 0,5 % peso, de acuerdo con la bibliografía [2].

En este apartado, se ha analizado la influencia de la incorporación de Pt en el WO_3 , en la eficiencia fotocatalítica para la degradación de ácido acético en agua, analizando la distribución del Pt sobre el WO_3 .

4.1.1 Actividad fotocatalítica

En una etapa inicial, se ha analizado si el método de fotodeposición de nanopartículas de Pt sobre WO_3 , es eficiente para la incorporación de partículas metálicas en el WO_3 . Para evaluar la actividad fotocatalítica de estas muestras, se ha seleccionado como molécula modelo el ácido acético en agua (CH_3COOH), utilizando una lámpara de mercurio de alta presión que emite radiación UV-Vis, en un reactor discontinuo con agitación constante. La Figura 4. 1 muestra la velocidad de formación de CO_2 para las muestras WO_3 y WO_3 -Pt.

Además se ha incluido en el interior de esta figura la evolución del CO_2 formado con el tiempo de reacción para ambos fotocatalizadores.

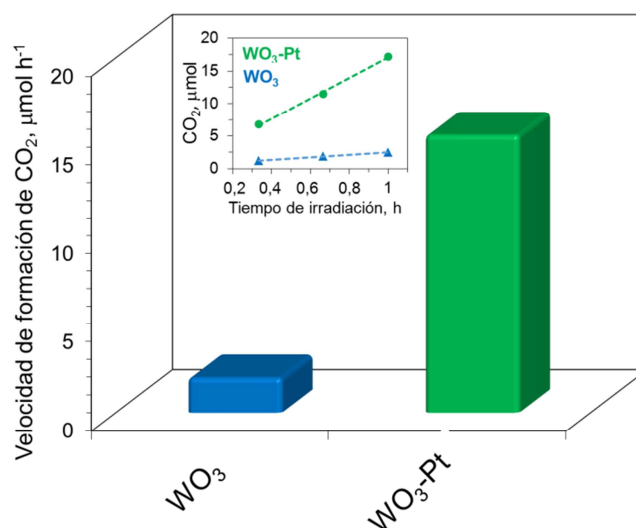
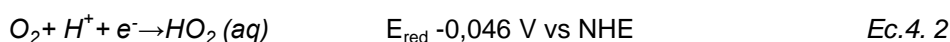
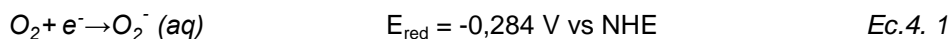


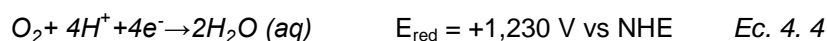
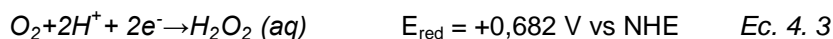
Figura 4. 1. Generación de CO_2 en la degradación fotocatalítica de ácido acético en agua iluminado con una lámpara de mercurio, para las muestras de WO_3 y $\text{WO}_3\text{-Pt}$. Figura interior evolución del CO_2 respecto al tiempo de irradiación. Condiciones de operación: volumen total: $V_T = 5 \text{ ml}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5 \text{ \% vol.}$ y masa de fotocatalizador $g_{\text{catal.}} = 80 \text{ mg}$.

Como se aprecia en la figura, la incorporación de Pt produce un incremento notable en la velocidad de formación de CO_2 ($18 \mu\text{mol h}^{-1}$) en comparación con el valor registrado para el WO_3 ($3 \mu\text{mol h}^{-1}$). Este resultado indica que la incorporación de nanopartículas de Pt en el WO_3 tiene un importante efecto positivo sobre la fotoeficiencia del WO_3 individual [2, 3]. La elevada actividad del $\text{WO}_3\text{-Pt}$ es debida a la promoción de la reducción multielectrónica del O_2 con un potencial más positivo en los co-catalizadores de Pt, en lugar de la reducción electrónica simple [2]. El valor relativamente bajo del potencial de reducción de la banda de conducción del WO_3 ($+0,5 \text{ V vs. NHE}$) podría dificultar su capacidad para reducir el oxígeno. Generalmente, se considera que este potencial debería ser más negativo que el potencial para la reducción de un solo electrón de O_2 ($-0,284 \text{ V vs NHE}$ y $-0,046 \text{ V vs NHE}$) (Ec.4. 1 y Ec.4. 2). Teniendo en cuenta estos valores, el potencial del WO_3 es inadecuado y puede disminuir en gran medida la eficiencia fotocatalítica, debido a una acumulación de electrones fotogenerados seguido de una mayor recombinación con los huecos.



Este hecho hasta ahora ha llevado a pensar que el WO_3 no es adecuado para lograr la descomposición oxidativa eficiente de los compuestos orgánicos en el aire y ha limitado el uso

del fotocatalizador WO₃ a reacciones con fuertes aceptores de electrones. Las nanopartículas metálicas de Pt pueden atrapar los electrones fotogenerados en el WO₃ para reducir el O₂ a H₂O₂. Varios estudios han demostrado que el WO₃-Pt iluminado con luz visible es fotoactivo y permite degradar diferentes contaminantes [4, 5]. La combinación de WO₃ y nanopartículas de Pt, donde el Pt actúa como aceptor de electrones, permitiendo la reducción del O₂ mediante reacciones multielectrónicas (Ec. 4. 3 y Ec. 4. 4). Estas reacciones tienen un potencial más positivo que la reducción de un solo electrón y permiten llevar a cabo la reducción del oxígeno [2].



En la Figura 4. 2 se muestra un esquema del proceso fotocatalítico que tiene lugar cuando se combina el WO₃ con Pt.

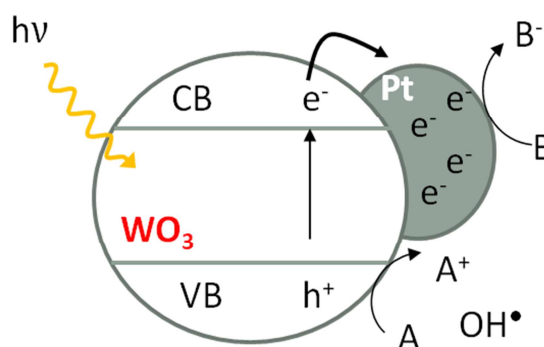


Figura 4. 2. Esquema del proceso fotocatalítico que tienen lugar cuando el WO₃-Pt es excitado con luz UV-Vis.

En el esquema aparece representada una partícula de WO₃-Pt que es excitada mediante energía radiante. Esta excitación da lugar a la separación electrón-hueco, promocionando electrones de la banda de valencia a la de conducción donde la nanopartícula de Pt actúa como aceptor de electrones acumulando los electrones y dando lugar a las reacciones multielectrónicas.

El efecto promotor del Pt cuando se incorpora al WO₃ ha sido observado por otros autores en diferentes reacciones, generalmente utilizando colorante [6]. El uso de colorantes no es adecuado para el análisis de la actividad fotocatalítica debido a que la pérdida de color no está asociada con un efecto fotocatalítico [7]. Respecto al método de preparación, el uso de laser ha demostrado ser una técnica efectiva para la preparación de WO₃-Pt, aunque supone un mayor gasto económico que el método utilizado en este trabajo [8]. Además, otros autores han depositado distintos metales sobre el WO₃ como Pd, Ag y Au, mostrando una mejora en la actividad fotocatalítica asociada al incremento en la absorción al espectro visible además de favorecer la separación electrón-hueco [9-11]. Asimismo, se estudiado la incorporación de Au,

observando el efecto que tiene el tamaño de partícula en la actividad fotocatalítica [12]. Por este motivo se ha analizado este parámetro en el siguiente apartado. Con los resultados obtenidos, se ha demostrado que la incorporación de Pt promueve la actividad fotocatalítica del WO_3 .

4.1.2 Propiedades de la fase fotocatalítica WO_3 -Pt

La morfología de las partículas WO_3 -Pt se ha analizado mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la Figura 4. 3 se muestran micrografías HRTEM más representativas y los análisis XEDS de las muestras de WO_3 -Pt sintetizadas.

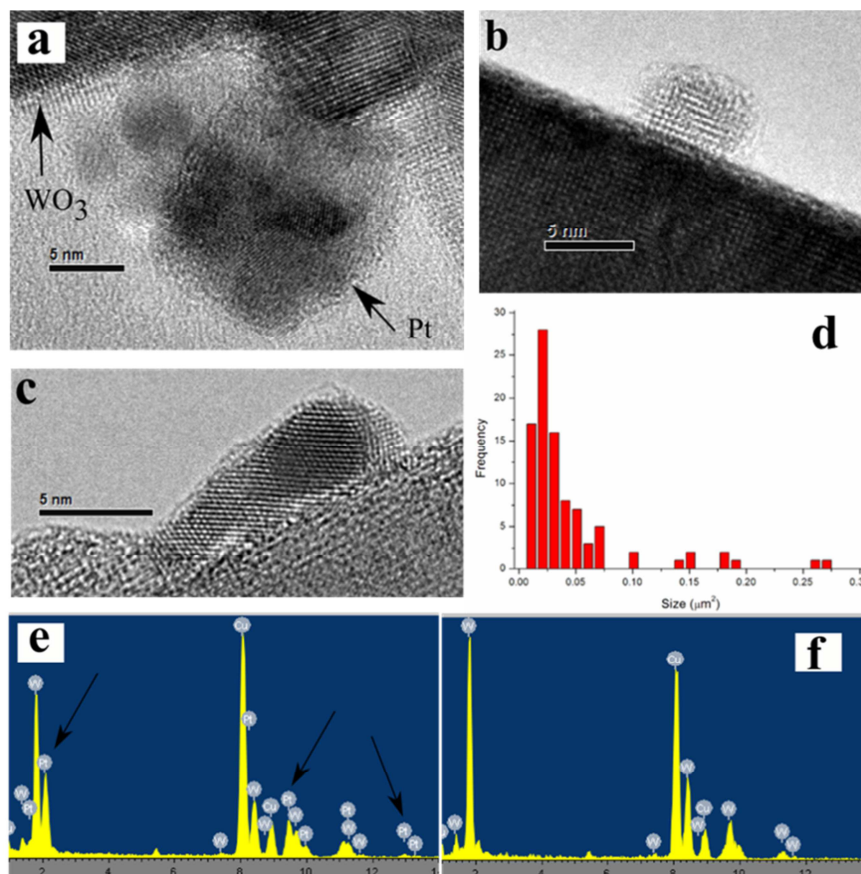


Figura 4. 3. Micrografías HRTEM del WO_3 -Pt: (a) y (b) partícula esférica de Pt sobre la superficie de WO_3 , (c) partícula alargada de Pt sobre la superficie del WO_3 , (d) histograma de distribución de tamaño de partícula WO_3 -Pt basado en imágenes TEM, (e) y (f) análisis XEDS.

Las imágenes muestran claramente que el método de síntesis utilizado para incorporar las partículas de Pt en el WO_3 da lugar a la deposición de nanopartículas de Pt de aproximadamente 5 nm de diámetro (Figura 4. 3(b) y (c)) [2]. Sin embargo, también se observa una pequeña fracción de partículas de Pt que son de mayor tamaño, entre 15-20 nm

aproximadamente (Figura 4. 3(a)). Los resultados obtenidos muestran partículas de Pt con dos morfologías diferentes: partículas con forma esférica (Figura 4. 3(a) y (b)) y otras con formas alargadas (Figura 4. 3(c)). El tamaño medio de los agregados WO_3 -Pt es de aproximadamente de 160 nm (Figura 4. 3(d)), coincidiendo con los resultados previamente publicados para sistemas similares [3]. Finalmente, los experimentos XEDS han servido para corroborar que las partículas que aparecen sobre la superficie del WO_3 corresponden con nanopartículas de Pt (Figura 4. 3(e) y (f)).

Así, los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión, indican que las partículas de WO_3 -Pt están formadas por la fase monoclinica de cristal WO_3 de 160 nm con nanopartículas esféricas de Pt de tamaño medio en torno a 5 nm, dispersas sobre el semiconductor.

4.2 SISTEMAS ZEOLITA/ WO_3 -Pt

La deposición de las partículas de WO_3 -Pt sobre materiales microporosos silicios como las zeolitas, podría mejorar la dispersión de la fase fotoactiva y promover la actividad fotocatalítica. Aunque el sistema WO_3 -Pt se ha estudiado por numerosos autores, sólo se ha encontrado un trabajo en el que este semiconductor se haya combinado con un adsorbente para la oxidación fotocatalítica de acetaldehído en un reactor discontinuo donde la condiciones son muy favorables para que tenga lugar la reacción fotocatalítica y son muy diferentes a las condiciones reales [13]. El desarrollo de sistemas basados en Zx/WO_3 -Pt para degradación de diferentes VOCs en reactores discontinuos, así como el estudio de la influencia de la naturaleza de la zeolita en estos sistemas, supone una novedad interesante en el campo de los sistemas bifuncionales.

La liofilización es un proceso por el cual la solución que contiene el precursor de la fase activa se congela y posteriormente se introduce en una cámara de vacío para realizar la separación del agua y la eliminación de los disolventes por sublimación, lo que da lugar a la formación de estructuras porosas. De esta manera, se elimina el agua y los disolventes empleados desde el estado sólido al gaseoso sin pasar por el estado líquido [14]. Una de las principales ventajas de este método es que no utiliza disolventes orgánicos tóxicos, lo cual es esencial para aplicaciones respetuosas con el medio ambiente. La baja tensión superficial involucrada durante el proceso de liofilización, permite mantener la estructura porosa (particularmente mesoporos y microporos) que de otro modo colapsaría debido a la elevada fuerza de capilaridad o a la tensión superficial generada durante el proceso de secado convencional. La liofilización reduce la movilidad de la solución precursora de la fase activa durante el secado y promueve la dispersión [15, 16].

Teniendo en cuenta estas ventajas, se ha seleccionado el método de liofilización para la incorporación del semiconductor WO_3 -Pt en las diferentes zeolitas. Los sistemas Zx/WO_3 -Pt se han preparado con un contenido de WO_3 -Pt del 8 % peso al igual que los sistemas

zeolita/TiO₂ preparados por impregnación húmeda incipiente. El contenido de WO₃ se ha analizado mediante ICP-MS correspondiendo con un 7,50 % y entre el 0,03-0,04 % para el Pt. Además, se ha analizado el porcentaje de Fe y se ha obtenido valores inferiores al 0,1 %, coincidiendo con los datos obtenidos por XRF analizados en el capítulo anterior.

Los fotocatalizadores Zx/WO₃-Pt preparados mediante fotodeposición de nanopartículas de Pt en WO₃ y su posterior mezcla con distintos tipos de zeolitas por liofilización, ha dado como resultado fotocatalizadores con un contenido final de WO₃ en torno al 8 % peso y de Pt por debajo del 0,05 % peso.

4.2.1 Caracterización de los híbridos zeolita/WO₃-Pt

4.2.2.1 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Las propiedades texturales y físico-químicas más relevantes de los materiales bifuncionales Zx/WO₃-Pt se muestran en la Tabla 4. 1. Los datos correspondientes a las zeolitas sin tratar térmicamente se analizaron en el capítulo anterior.

Tabla 4. 1. Propiedades texturales del WO₃-Pt y Zx/WO₃-Pt.

Muestra	Área BET m ² g ⁻¹	V _p			Tamaño medio de poro		Adsorción	
		V _T	micro cm ³ g ⁻¹	mes	micro nm	mes	CH ₃ CHO μmol g ⁻¹ catal.	C ₂ HCl ₃
WO ₃ -Pt	10*	-	-	-	-	5-50	12	1
Z1/WO ₃ -Pt	574	0,30	0,19	0,11	0,50	10	592	50
Z2/WO ₃ -Pt	762	0,47	0,29	0,18	0,50	14	184	19
Z3/WO ₃ -Pt	342	0,13	0,09	0,04	0,40	-	3.189	382
Z4/WO ₃ -Pt	420	0,24	0,17	0,07	0,42	-	302	256
Z5/WO ₃ -Pt	365	0,20	0,17	0,03	0,42	-	116	212

*Dato de la referencia [17].

El valor de área BET de la muestra WO₃-Pt es muy bajo y similar al del WO₃ comercial utilizado para la preparación del fotocatalizador (7,3 m² g⁻¹). La fotodeposición de nanopartículas de Pt no modifica este valor debido a la baja cantidad de Pt en el material final [2]. Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, las zeolitas comerciales Y (Z1 y Z2) con estructura FAU tienen microporos de alrededor de 0,75 nm y áreas BET entre 600 y 800 m² g⁻¹ sustancialmente mayores que las de las zeolitas ZSM-5. También se caracterizan por la presencia de mesoporos en el intervalo de 10-17 nm, probablemente derivados de los procesos de desaluminación llevados a cabo para obtener la relación Si/Al deseada. Las zeolitas ZSM-5 (Z3, Z4 y Z5), con estructura MFI, tienen microporos de alrededor de 0,5 nm y valores de área superficial entre 400 y 800 m² g⁻¹. La incorporación del 7,5 % peso aproximadamente de WO₃-Pt conduce a una disminución de los valores del área BET en todas las muestras de la serie

$\text{Zx}/\text{WO}_3\text{-Pt}$ en comparación con las zeolitas comerciales. Esta reducción es causada por la incorporación de un material de baja área superficial como es el $\text{WO}_3\text{-Pt}$ y al posible bloqueo de una cierta fracción de los microporos de aluminosilicato al depositar las partículas $\text{WO}_3\text{-Pt}$. Así, el volumen total de poro, tal y como ocurre con al área superficial, disminuye al incorporar el semiconductor.

En la Figura 4. 1(a) y (b) se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 registradas para los materiales híbridos $\text{Zx}/\text{WO}_3\text{-Pt}$ y para las zeolitas, separadas según el tipo de estructura de la zeolita.

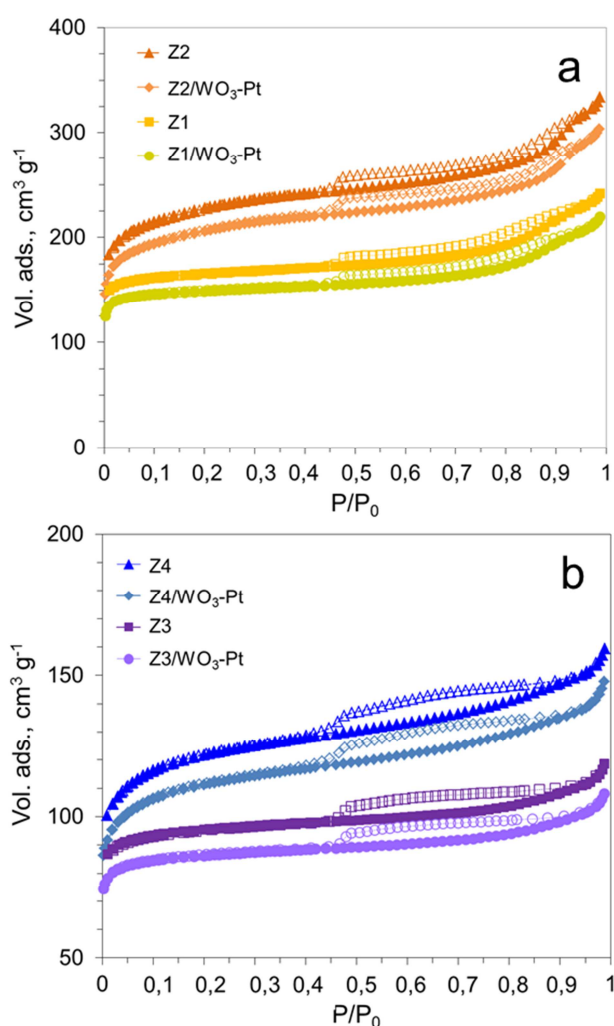


Figura 4. 4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las zeolitas comerciales y los híbridos $\text{Zx}/\text{WO}_3\text{-Pt}$: (a) Zeolitas Y y (b) ZSM-5.

Siguiendo la bibliografía, el $\text{WO}_3\text{-Pt}$ tiene una curva de isoterma Tipo III con un bucle de histéresis H4 en el que las dos ramas son casi verticales y casi paralelas sobre un intervalo apreciable de presión relativa [18]. Todas las muestras $\text{Zx}/\text{WO}_3\text{-Pt}$ analizadas en esta memoria tienen una isoterma del Tipo I, característica de sólidos microporosos de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [19]. El ligero aumento de la adsorción de N_2 a valores de presión

relativa por encima de 0,9 muestra la presencia de una pequeña cantidad de macroporos. Asimismo, la isoterma presenta un pequeño ciclo de histéresis a presiones parciales de 0,4 debido a la condensación capilar del N_2 [20]. Tal y como se observa en estas figuras, los materiales híbridos preparados utilizando zeolita Y ($\text{Z1/WO}_3\text{-Pt}$ y $\text{Z2/WO}_3\text{-Pt}$) mostraron un alto volumen de microporos y mayores valores de área superficial en comparación con los sistemas híbridos formados por zeolita ZSM-5 ($\text{Z3/WO}_3\text{-Pt}$, $\text{Z4/WO}_3\text{-Pt}$ y $\text{Z5/WO}_3\text{-Pt}$).

Así, los sistemas híbridos $\text{Zx/WO}_3\text{-Pt}$ formados por un material de baja área superficial, mantienen las propiedades texturales de la zeolita dando lugar a sistemas híbridos con elevada área superficial característica de los aluminosilicatos.

4.2.2.2 Espectroscopia UV-Vis

Con el fin de analizar las propiedades ópticas de los materiales sintetizados y determinar la absorción de radiación en la región visible del espectro, se han llevado a cabo análisis mediante espectroscopia por reflectancia difusa. En la Figura 4. 5 aparecen representadas las funciones *Kubelka-Munk* para los sistemas $\text{Zx/WO}_3\text{-Pt}$ junto con el correspondiente al TiO_2 como referencia.

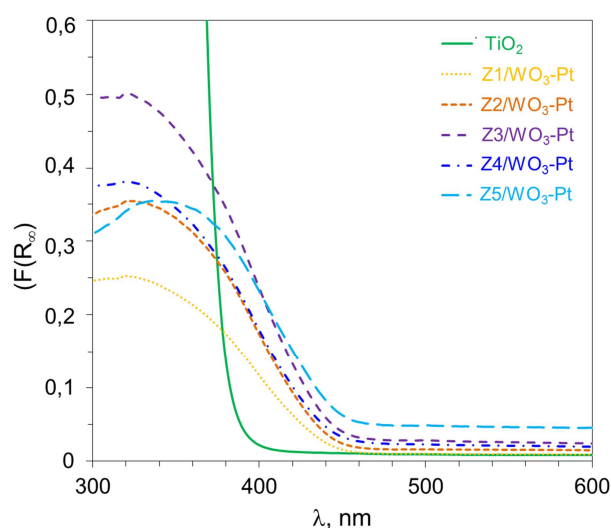


Figura 4. 5. Función de Kubelka-Munk frente a longitud de onda para las muestras $\text{Zx/WO}_3\text{-Pt}$ y TiO_2 .

Por un lado, las curvas de los sistemas $\text{Zx/WO}_3\text{-Pt}$ exhiben una línea base superior al de TiO_2 asociado a la presencia de Pt [21]. De la misma manera, Driessen et al. observaron que la absorción de TiO_2 se extiende a longitudes de onda de hasta 650 nm con la adición de un 0,1 % de platino y que la absorción aumenta cuanto mayor es el porcentaje de Pt incorporado [22]. Por otro lado, los espectros de los híbridos $\text{Zx/WO}_3\text{-Pt}$ muestran un aumento significativo de la absorbancia de luz dentro del intervalo de longitud de onda entre 400 y 450

nm en comparación con el TiO₂ de referencia, siendo la muestra Z1/WO₃-Pt la que presenta la menor absorción de luz dentro de este rango. De esta forma, el borde de absorción para las muestras Zx/WO₃-Pt se desplaza hasta 450 nm aproximadamente. Suponiendo que la estructura electrónica de WO₃ permite una transición indirecta como el TiO₂ anatasa, se ha representado la función $(F(R_{\infty})h\nu)^{0,5}$ vs $h\nu$ para calcular la energía de *band gap* de las muestras estudiadas (Figura 4. 6) [23].

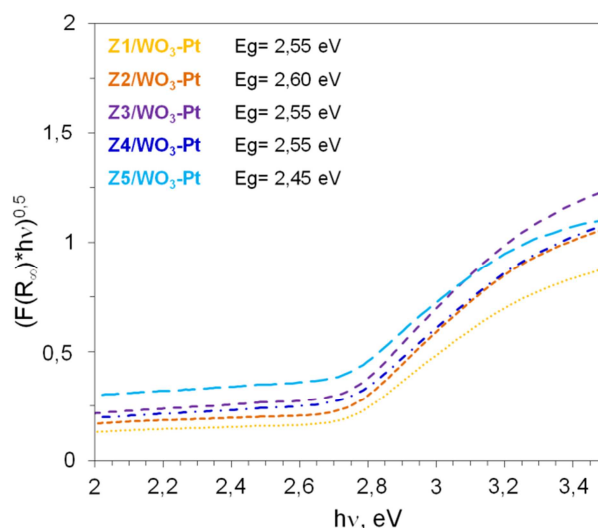


Figura 4. 6. Representación del método gráfico de Tauc utilizando la función Kubelka-Munk para las muestras Zx/WO₃-Pt.

El corte con el eje de la X de la línea trazada en la pendiente de cada curva permite determinar el valor de *band gap* para los distintos fotocatalizadores (Figura 4. 6). Los valores obtenidos son de 2,55-2,60 eV para la mayor parte de los sistemas Zx/WO₃-Pt, excepto para la muestra Z5/WO₃-Pt que presenta un intervalo de banda ligeramente inferior de 2,45 eV. Estos valores son consistentes con los publicados en la bibliografía, con valores característicos para los materiales WO₃ que oscilan entre 2,40 y 2,80 eV [24]. Puesto que todos los fotocatalizadores contienen la misma cantidad de WO₃-Pt, idealmente la absorbancia en los espectros debería coincidir. Sin embargo, se observa un desplazamiento de la energía de banda hacia el infrarrojo conforme aumenta la relación Si/Al, siendo especialmente notable cuando se comparan la Z1 y Z5. Este desplazamiento podría estar relacionado con la presencia de especies de óxido de wolframio de diferente naturaleza en las zeolitas. Estos resultados indican que la incorporación de WO₃-Pt sobre las zeolitas da lugar a fotocatalizadores bifuncionales capaces de absorber luz dentro de la región del espectro visible, manifestando su posible aplicación para la degradación de contaminantes utilizando luz visible como fuente de radiación la.

4.2.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

Las fases cristalinas y las posibles modificaciones de la estructura de la zeolita por la incorporación de WO_3 -Pt se han analizado mediante difracción de rayos X (XRD). La Figura 4. 7 muestra los difractogramas de rayos X en el intervalo $2\theta = 20$ -30 y $2\theta = 22$ -26 de las muestras Zx/WO_3 -Pt preparadas con las zeolitas con estructura FAU y MFI. Los difractogramas se han separado en dos gráficas para poder visualizar mejor los resultados, por un lado en la Figura 4. 7(a) se muestran los difractogramas de los híbridos Zx/WO_3 -Pt en los que se ha empleado una zeolita con estructura FAU (Z1 y Z2) y por otro lado en la Figura 4. 7(b) se han representado los resultados de rayos X para las muestras en las que se ha seleccionado una zeolita con estructura MFI (Z3, Z4 y Z5). Además se han marcado los picos de difracción característicos correspondientes a las zeolitas y al óxido de wolframio. Por otro lado, se han incorporado los difractogramas de las zeolitas individuales para facilitar el análisis de los resultados.

En todos los difractogramas de los fotocatalizadores Zx/WO_3 -Pt sintetizados, se observan las reflexiones correspondientes a la fase de óxido de wolframio WO_3 monoclinica (JCPDS 43-1035) [25]. Esta fase cristalina presenta tres picos característicos a $23,3^\circ$, $23,8^\circ$ y $24,6^\circ$ asignados a los planos (0 0 2), (0 2 0) y (2 0 0), respectivamente [26]. El óxido de tungsteno puede existir en diferentes fases cristalinas: en la fase monoclinica I (γ - WO_3), monoclinica II (ϵ - WO_3), triclinica (δ - WO_3), ortorrómbica (β - WO_3), tetragonal (α - WO_3) y hexagonal h- WO_3). De estas fases cristalinas, sólo son estables a temperatura ambiente la fase monoclinica I, hexagonal y triclinica. Las otras fases cristalinas sólo pueden existir a bajas temperaturas (monoclinicas II) o a temperaturas elevadas (WO_3 ortorrómbica y tetragonal) [27]. Aunque hay muy pocos estudios sobre la influencia de la estructura cristalina en la actividad fotocatalítica, se ha demostrado que la fase cristalina del WO_3 monoclinica obtiene mejores resultados en aplicaciones fotocatalíticas que las fases cristalinas WO_3 hexagonal y triclinica [28]. Asimismo se observan las reflexiones correspondientes a las estructuras cristalinas de las zeolitas. En los difractogramas de las muestras sintetizadas con zeolita Y, el pico a $23,3^\circ$ de la zeolita solapa con la contribución del WO_3 . Por otro lado, los picos de difracción de la estructura MFI se superponen con las líneas de difracción principales de la fase WO_3 . Sin embargo, si se analizan cuidadosamente los difractogramas, se puede observar un aumento en la intensidad de los picos correspondientes a $23,8^\circ$ y $24,6^\circ$, debido a la presencia de la fase monoclinica WO_3 . Además, se ha observado una ligera disminución en la intensidad de las líneas de difracción características de las zeolitas tras la incorporación de la fase WO_3 -Pt. En ningún caso se observan fases cristalinas asociadas al Pt, debido a la baja cantidad de este metal en el compuesto final.

Tal y como se observa en los difractogramas, la estructura cristalina de los materiales microporosos no se ve afectada por la incorporación de WO_3 -Pt, manteniéndose la estructura cristalina del aluminosilicato e incorporando la fase cristalina WO_3 monoclinica en el sistema final.

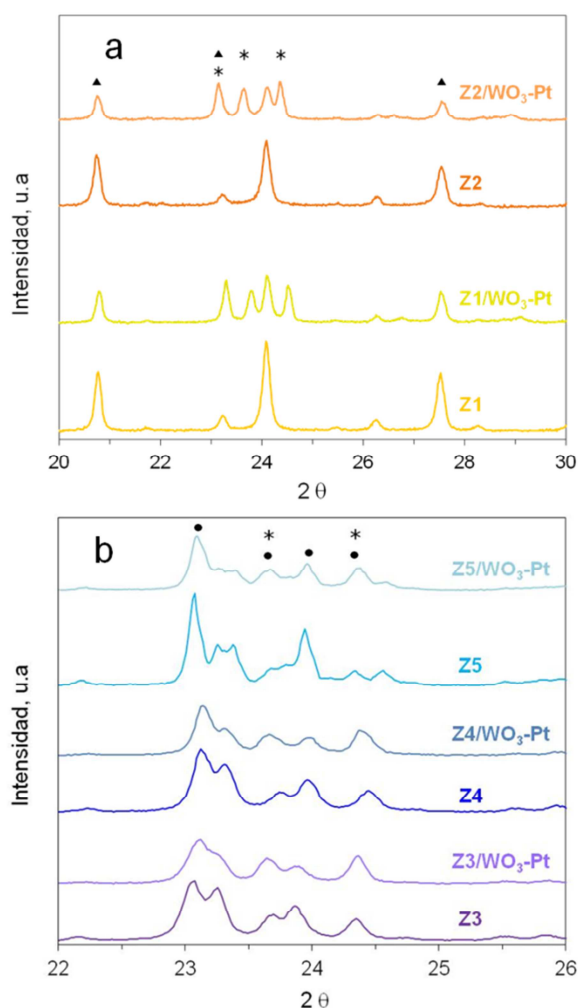


Figura 4. 7. Difractogramas de rayos X de las muestras $\text{Zx}/\text{WO}_3\text{-Pt}$: (a) basados en zeolita Y y (b) basados en zeolita ZSM-5. Fases cristalinas: (▲) zeolita Y, (●) ZSM-5 y (*) WO_3 monoclinica.

4.2.2.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para analizar con mayor profundidad el estado de oxidación del W y el Pt en los materiales sintetizados, se han analizado mediante espectroscopia XPS la serie de los sistemas $\text{Zx}/\text{WO}_3\text{-Pt}$. En la Figura 4. 8 muestra los espectros de la región del nivel interno W 4f para los distintos fotocatalizadores.

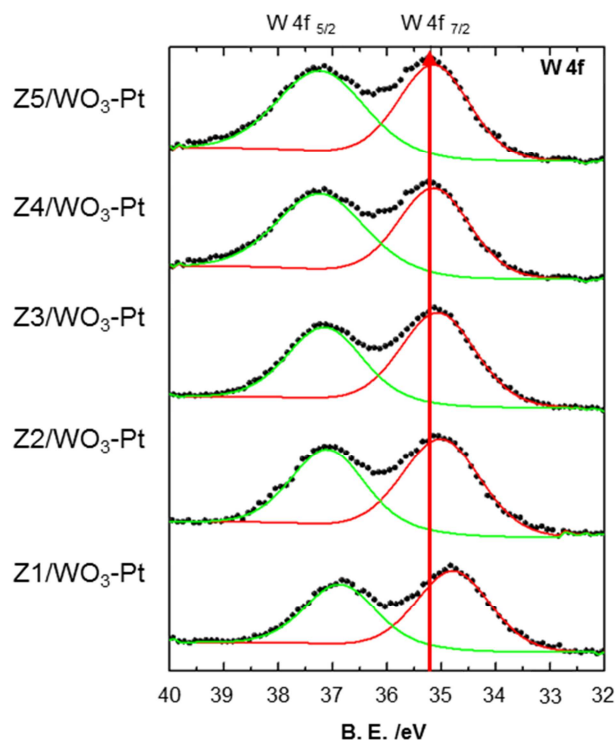


Figura 4. 8. Comparación de los espectros XPS de los niveles internos del W 4f de las muestras $\text{Zx}/\text{WO}_3\text{-Pt}$.

Para representar los datos experimentales, se ha utilizado una doble función ajustando la curva experimental a una combinación Lorentziana y Gaussiana, para la componente W 4f. El espectro característico del WO_3 de referencia, consiste en dos picos W 4f_{7/2} a 35,6 eV y W 4f_{5/2} a 37,7 eV con una relación entre ambas intensidades de 0,75 aproximadamente [29]. Todas las muestras $\text{Zx}/\text{WO}_3\text{-Pt}$ muestran espectros similares en la región de energía de ligadura (B.E.), con un pico 4f_{5/2} centrado a 37,0 eV y otro pico 4f_{7/2} centrado a 35,0 eV, aproximadamente y una relación entre sus intensidades de alrededor de 0,75. Este resultado es indicativo de la presencia de especies de W oxidado, probablemente como W^{6+} [8].

Como se puede observar en la Figura 4. 8, el aumento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la zeolita desplaza los valores de la energía de ligadura en la región W 4f_{7/2} de 34,8 eV ($\text{Z1}/\text{WO}_3\text{-Pt}$ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$) a 35,2 eV ($\text{Z5}/\text{WO}_3\text{-Pt}$ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$). Este desplazamiento a mayor energía de ligadura indica la formación de especies de tungsteno más oxidadas sobre las zeolitas con sitios ácidos más fuertes, probablemente como $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, que podría estar relacionado con el desplazamiento del *band gap* observado en el espectro UV-Vis (Figura 4. 5). Barrera et al. detectaron un pico 4f_{7/2} centrado a 36,0 eV en muestras $\text{Pd}/\text{ZrO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{WO}_x$, que asignaron a las especies $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ [30].

Por otra parte, se han analizado las señales XPS del Pt en la zeolita. Las señales XPS del Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2} corresponden con señales aproximadamente a 70,9 y 74,2 eV, respectivamente, y las señales de O 1s, Si 2p, Al 2p y Na 2s alrededor de 531, 102, 74 y 68 eV, respectivamente, corresponden a las zeolitas [31, 32]. Debido al bajo contenido en Pt en las

muestras ($< 0,1 \%$), no ha sido posible detectar la presencia de Pt por medio de esta técnica analítica. Otros estudios realizados con alúmina y Pt, también observaron este mismo resultado [33].

4.2.2.5 Microscopía electrónica

Con el objetivo de conocer la distribución de las partículas WO_3 -Pt en las zeolitas, los fotocatalizadores Zx/WO_3 -Pt se han caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido electrónica. En la Figura 4. 9 aparecen representadas las micrografías representativas de los sistemas $\text{Z1}/\text{WO}_3$ -Pt, $\text{Z3}/\text{WO}_3$ -Pt y $\text{Z5}/\text{WO}_3$ -Pt.

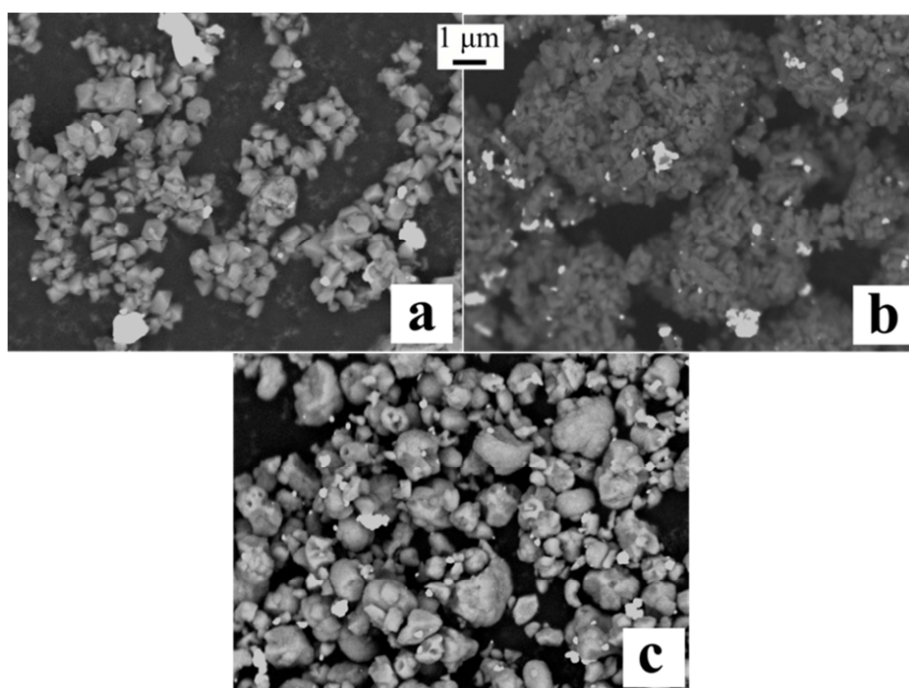


Figura 4. 9. Micrografías SEM de: (a) $\text{Z1}/\text{WO}_3$ -Pt, (b) $\text{Z3}/\text{WO}_3$ -Pt y (c) $\text{Z5}/\text{WO}_3$ -Pt.

Las imágenes indican diferencias notables en la morfología de las partículas de zeolita así como en la dispersión de las partículas de WO_3 -Pt sobre los distintos materiales microporosos. El WO_3 -Pt aparece en las imágenes como pequeñas partículas blancas y brillantes dispersas sobre aglomerados de zeolita de diferente tamaño, dependiendo del tipo de zeolita de su relación Si/Al. Se pueden apreciar diferencias evidentes en la morfología de las zeolitas. Los híbridos $\text{Z1}/\text{WO}_3$ -Pt están formados por agregados de zeolita de tamaños entorno a 500 nm (Figura 4. 11(a)), mientras que en el caso de zeolitas ZSM-5 ($\text{Z5}/\text{WO}_3$ -Pt) se observan partículas homogéneas de aproximadamente 1,0 μm (Figura 4. 11(c)). Por el contrario, la muestra $\text{Z3}/\text{WO}_3$ -Pt está formada por agregados de zeolita de mayor tamaño, con un tamaño medio entre 4,0-8,0 μm (Figura 4. 11(b)). Las imágenes SEM también muestran que las partículas de WO_3 -Pt se encuentran mejor dispersas en las zeolitas con estructura de tipo

MFI (Figura 4. 11(b) y (c)) que en la estructura FAU (Figura 4. 11(a)) con relación baja Si/Al. Así, se observan agregados más grandes y menos dispersos en la zeolita Y que en la ZSM-5. Aunque la técnica de liofilización utilizada para incorporar el WO_3 -Pt a las zeolitas favorece la mezcla física entre ambos materiales, los centros ácidos de las zeolitas pueden promover su interacción con la fase activa, mejorando la dispersión de la fase fotocatalítica sobre el material silíceo.

Para profundizar en la morfología y dispersión de las partículas WO_3 -Pt en las diferentes zeolitas, las muestras se han analizado por microscopía HRTEM. En la Figura 4. 10 aparecen las imágenes más representativas para los híbridos Z1/ WO_3 -Pt y Z5/ WO_3 -Pt.

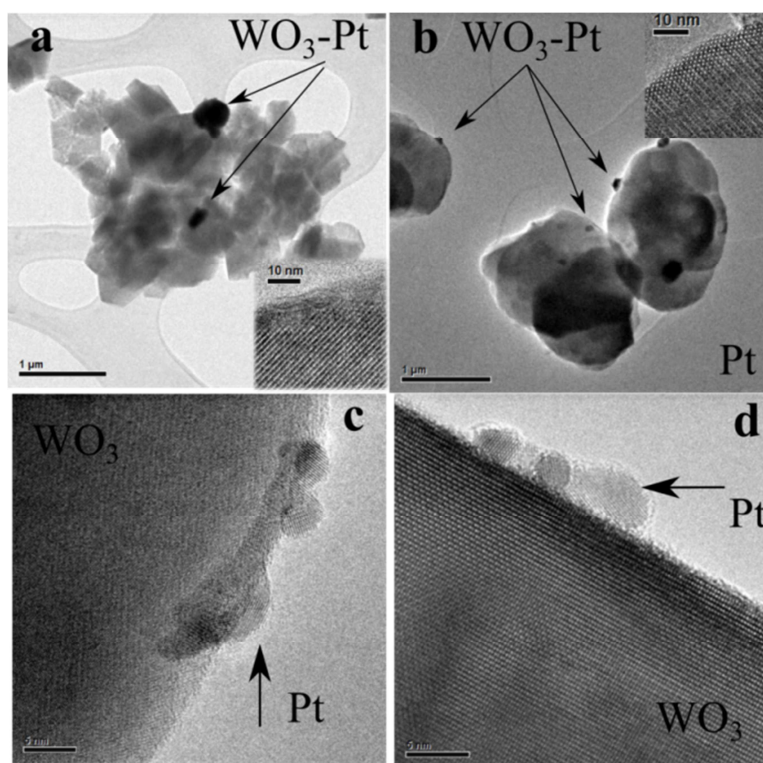


Figura 4. 10. Micrografías HRTEM de: (a) Z1/ WO_3 -Pt, (b) Z5/ WO_3 -Pt, (c) fase WO_3 -Pt de la muestra Z1/ WO_3 -Pt y (d) fase WO_3 -Pt de la muestra Z5/ WO_3 -Pt. Figuras interiores: (a) estructura de la zeolita FAU y (b) estructura de la zeolita MFI.

Las micrografías HRTEM corroboran las diferencias observadas en la morfología de los sustratos según su estructura y en la dispersión de la fase activa de los materiales preparados con las zeolitas Z1 (Figura 4. 10(a)) y Z5 (Figura 4. 10(b)). La zeolita Z5 presenta agregados de forma esférica, mientras que la Z1, es mucho más irregular y presenta algunas facetas donde se pueden identificar pequeños cristales de zeolita. En la muestra Z1/ WO_3 -Pt se puede observar la formación de grandes partículas de WO_3 -Pt por encima de los 300 nm. Sin embargo, en la muestra Z5/ WO_3 -Pt se observan partículas de WO_3 -Pt de 100 nm de tamaño medio. En las figuras interiores, se observa la microestructura ordenada y cristalina de las zeolitas Y y ZSM-5 (Figura 4. 10(a) y (b) interior). Por último, las micrografías correspondientes

a las partículas de WO₃-Pt sobre las zeolitas Z1 y Z5 se muestran en la Figura 4. 10(c) y (d) respectivamente. En ambas imágenes, se puede identificar y diferenciar perfectamente la fase monoclinica del cristal de WO₃ respecto a las nanopartículas esféricas de Pt expuestas en la superficie de alrededor de 5 nm.

Los resultados obtenidos indican que las zeolitas con estructura MFI y elevada relación Si/Al favorecen una distribución homogénea de la fase fotocatalíticamente activa (WO₃-Pt) con un tamaño medio de cristal en torno a los 100 nm donde se localizan las nanopartículas esféricas de Pt de 5 nm de tamaño.

4.2.2.6 Capacidad de adsorción

De igual forma que en el capítulo anterior, se ha estudiado la cantidad de CH₃CHO y C₂HCl₃ adsorbida en condiciones dinámicas para los híbridos Zx/WO₃-Pt y el semiconductor WO₃-Pt utilizado como referencia. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5. 1.

La capacidad de adsorción de CH₃CHO y C₂HCl₃ del WO₃-Pt es muy baja debido a la reducida área superficial de la muestra. Este semiconductor muestra valores de adsorción de los contaminantes muy por debajo a los obtenidos con TiO₂. De la misma manera que se ha observado para HCHO, las zeolitas muestran una capacidad de adsorción significativamente mayor, principalmente hacia la adsorción de CH₃CHO, que está principalmente influenciada por dos parámetros: la relación Si/Al y la estructura de la zeolita. Al incorporar WO₃-Pt en los materiales híbridos Zx/WO₃-Pt, se produce una reducción de la cantidad de compuesto orgánico adsorbido. Esto está relacionado con la baja capacidad de adsorción de la fase WO₃-Pt y el menor contenido de zeolita en el compuesto híbrido final. Además, en el caso del C₂HCl₃ se observa una mayor disminución en la capacidad de adsorción en las zeolitas ZSM-5 con mayor relación SiO₂/Al₂O₃, corroborando los resultados anteriores. La capacidad de adsorción tanto de CH₃CHO como de C₂HCl₃ de los fotocatalizadores híbridos Zx/WO₃-Pt, está determinada por la relación Si/Al y es superior para la ZSM-5 respecto a la zeolita Y.

4.2.2 Actividad fotocatalítica

4.2.2.1 Reactor discontinuo sin agitación

Una vez que se ha verificado las propiedades ópticas de los sistemas Zx/WO₃-Pt y sus propiedades texturales y estructurales, se ha evaluado su comportamiento fotocatalítico. Para ello, se ha analizado la reacción de fotodegradación de acetaldehído en fase gas bajo irradiación UV y visible en un reactor discontinuo sin agitación (apartado 2.3.4). Finalmente, las muestras se han irradiado con luz UV-A o visible y se ha tomado una muestra del interior del reactor cada 10 minutos hasta que se ha estabilizado la concentración de CO₂. Los resultados

obtenidos se muestran en la Figura 4. 11, donde se ha representado la cantidad de CO₂ formada una vez alcanzado el estado estacionario para la serie Zx/WO₃-Pt.

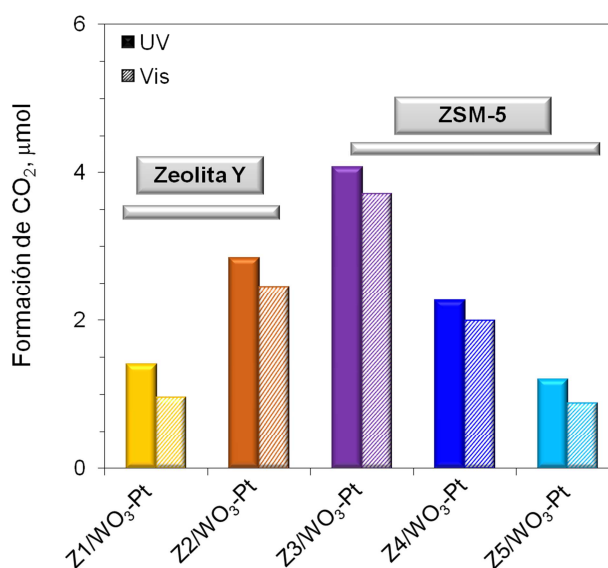
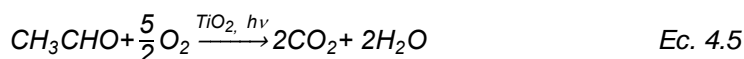


Figura 4. 11. Generación de CO₂ en la degradación fotocatalítica de acetaldehído en aire con luz UV y luz visible, para las muestras de Zx/WO₃-Pt. Condiciones de operación: volumen reactor: V_R = 114 ml y [CH₃CHO] = 1.000 ppm- 5 μmol.

Ninguna de las zeolitas ha mostrado actividad fotocatalítica para la degradación de CH₃CHO, ni con luz UV ni con visible. Todos los híbridos Zx/WO₃-Pt han mostrado actividad fotocatalítica con luz UV-A, y más importante aún, todos los fotocatalizadores sintetizados presentan actividad en condiciones de luz visible. Además, la diferencia de formación de CO₂ cuando se utilizaron las diferentes fuentes de irradiación, UV o visible, fue inferior a 0,4 μmoles para todas las muestras. Siguiendo la estequiometría de la reacción y la concentración inicial de acetaldehído detectada, la concentración final de CO₂ es menor que la esperada según la reacción recogida en la Ec. 4.5 (aproximadamente 10 μmol).



Esto sugiere que durante la reacción fotocatalítica se pueden estar formando especies parcialmente oxidadas, como por ejemplo el ácido acético, fórmico o acetaldehído siguiendo las Ec 4.6-4.8 [34-36].



En relación a los fotocatalizadores preparados con zeolitas Y, el sistema Z1/WO₃-Pt muestra una baja eficiencia fotocatalítica. En consonancia con los resultados de microscopía electrónica (SEM y HRTEM), la baja fotoactividad se atribuye a la heterogeneidad de las partículas WO₃-Pt sobre la zeolita Z1, y a la formación de agregados de elevado tamaño (alrededor de 300 nm). Además, este fotocatalizador también exhibe la menor absorción de luz visible, como se ha mostrado en la gráfica de reflectancia difusa (Figura 4. 6). La formación de CO₂ de los fotocatalizadores basados en zeolita ZSM-5 sigue la siguiente secuencia: Z3/WO₃-Pt > Z4/WO₃-Pt > Z5/WO₃-Pt. Según los resultados de microscopía electrónica (SEM y HRTEM), todos los híbridos basados en ZSM-5 muestran una dispersión similar del WO₃-Pt sobre la superficie de la zeolita, con partículas WO₃-Pt de aproximadamente 100 nm y valores de área superficial similares de alrededor de 350-400 m² g⁻¹. En este caso, se observa una relación directa entre la capacidad de adsorción de CH₃CHO y la formación de CO₂, para los sistemas bifuncionales preparados con zeolita ZSM-5, inversamente proporcional al grado de hidrofobia de las zeolitas.

Los resultados obtenidos en la fotodegradación de CH₃CHO sugieren que en condiciones de flujo discontinuo y sin agitación, alejadas de las condiciones de saturación superficial por el contaminante, los productos intermedios de reacción o subproductos pueden quedar retenidos en los sistemas más hidrófobos, reduciendo la cantidad de CO₂ detectada en la fase gaseosa. Los centros ácidos Brönsted de la zeolita ZSM-5 con baja relación Si/Al (23, 80) no pueden funcionar como lugares fuertes de adsorción de CH₃CHO, permitiendo la difusión del contaminante hacia los sitios activos del WO₃-Pt donde tiene lugar la reacción fotocatalítica.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos para la serie zeolita/TiO₂, se observa una tendencia opuesta en un reactor de lecho fijo y flujo continuo para la fotodegradación de C₂HCl₃. Considerando las diferencias observadas entre los resultados según el tipo de reactor utilizado, el siguiente paso en este trabajo es evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales en un fotorreactor de lecho fijo y flujo continuo.

4.2.2.2 Reactor de lecho fijo y flujo continuo

Con el fin de analizar la fotoactividad de las muestras en condiciones de reacción lo más próximas posibles a una aplicación real a bajo tiempo de residencia, se ha evaluado la actividad fotocatalítica de los sistemas Zx/WO₃-Pt con un flujo de aire constante y continuo, utilizando tricloroetileno como contaminante modelo. Antes de empezar el experimento fotocatalítico, el C₂HCl₃ se adsorbió bajo condiciones dinámicas hasta alcanzar las condiciones de saturación. La Figura 4. 12 muestra los resultados obtenidos para la degradación de C₂HCl₃ a un caudal total de 100 mL min⁻¹ y una concentración de entrada de 10 ppm utilizando luz visible como fuente de irradiación para la fase WO₃-Pt y la serie Zx/WO₃-Pt. Las velocidades de

degradación de C_2HCl_3 y la formación de CO_2 y COCl_2 , se han normalizado a la masa de fotocatalizador utilizada.

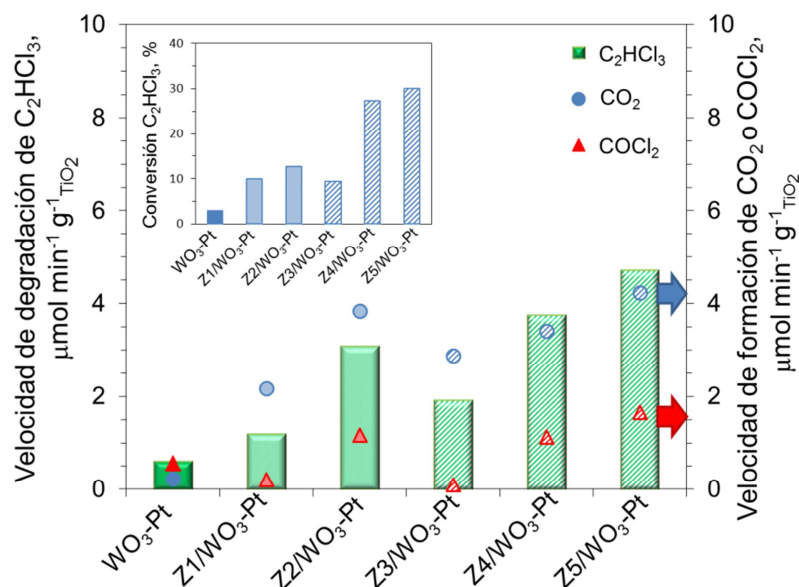


Figura 4. 12. Degradación fotocatalítica de tricloroetileno en aire con radiación visible para las muestras $\text{Zx/WO}_3\text{-Pt}$ y $\text{WO}_3\text{-Pt}$ de referencia. Figura interior conversión de tricloroetileno. Condiciones de operación: caudal total $F = 100 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de tricloroetileno $[\text{C}_2\text{HCl}_3] = 10 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $t_r = 3,8 \text{ s}$.

Como se muestra en la gráfica, todas las muestras presentan actividad fotocatalítica con luz visible. Además, la velocidad de fotodegradación de C_2HCl_3 de la fase $\text{WO}_3\text{-Pt}$ aumenta significativamente cuando se incorpora en las zeolitas. A pesar de que el semiconductor $\text{WO}_3\text{-Pt}$ absorbe radiación en la región de luz visible, la reducida área superficial y la baja capacidad de adsorción de C_2HCl_3 , conduce a una baja fotoactividad [37]. Independientemente de la naturaleza de la zeolita (FAU o MFI), se puede observar que la eficiencia fotocatalítica del catalizador final se incrementa con el aumento de la relación Si/Al en la zeolita. La muestra Z1/ $\text{WO}_3\text{-Pt}$ es la que muestra la menor actividad fotocatalítica entre los híbridos basados en zeolita y $\text{WO}_3\text{-Pt}$, aunque sigue siendo superior a la del semiconductor de referencia. Por otro lado, la Z5/ $\text{WO}_3\text{-Pt}$ registra la mayor velocidad de degradación de C_2HCl_3 , obteniendo un aumento de aproximadamente $4 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1} \text{catal.}$ comparado con el semiconductor $\text{WO}_3\text{-Pt}$. La selectividad a CO_2 y COCl_2 aumenta según se incrementa la actividad fotocatalítica, sin observarse un efecto apreciable en ninguno de los sistemas fotocatalíticos.

La figura interior incluida en la Figura 4. 12, muestra los valores de conversión de C_2HCl_3 para todos los fotocatalizadores $\text{Zx/WO}_3\text{-Pt}$ y el $\text{WO}_3\text{-Pt}$ utilizando luz visible. De nuevo, el fotocatalizador que mayor actividad presenta es el Z5/ $\text{WO}_3\text{-Pt}$, con un valor de conversión de C_2HCl_3 del 30 % aproximadamente mientras que el semiconductor $\text{WO}_3\text{-Pt}$ alcanza tan solo un 3 % de conversión. Resultados similares se han obtenido utilizando una concentración de entrada de C_2HCl_3 de 25 ppm, con una conversión de C_2HCl_3 del 20 % aproximadamente con

la muestra Z5/WO₃-Pt. En este caso, los resultados de fotoactividad son contrarios a la capacidad de adsorción de C₂HCl₃, es decir, las muestras con mayores relaciones SiO₂/Al₂O₃ obtienen mayor actividad y menor capacidad de adsorción. Este resultado indica, que una elevada capacidad de adsorción del contaminante por la zeolita puede dificultar su difusión y disminuye significativamente la eficiencia fotocatalítica.

Igualmente se han llevado a cabo experimentos utilizando CH₃CHO como molécula contaminante modelo, en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, utilizando el mismo sistema experimental de reacción que el empleado en los experimentos con C₂HCl₃. Los resultados siguen la misma tendencia para la degradación de C₂HCl₃. Se observa una relación clara entre la relación Si/Al y la velocidad de reacción. Estos resultados son muy prometedores, ya que las muestras Zx/WO₃-Pt han mostrado una fotoactividad significativa a bajos tiempos de residencia (3,8 s) tanto en la fotodegradación del aldehído como para el compuesto organoclorado. Hasta ahora la mayoría de los resultados con fotocatalizadores sensibles con luz visible descritos en la bibliografía se evalúan en condiciones de flujo discontinuo utilizando un reactor cerrado, es decir, con largos tiempos de contacto entre el contaminante y el fotocatalizador [4, 5, 8, 12, 13, 35, 38]. De la misma manera que ocurre con la molécula organoclorada, la capacidad de adsorción es opuesta a la actividad fotocatalítica.

De esta manera, los resultados de los híbridos Zx/WO₃-Pt siguen la misma tendencia para la degradación de C₂HCl₃ y CH₃CHO que los resultados obtenidos anteriormente con híbridos zeolita/TiO₂ descritos en el capítulo anterior. Por tanto, las zeolitas con estructura MFI con altas relaciones Si/Al son adecuadas para degradar eficientemente el C₂HCl₃ alcanzando un 30 % de conversión bajo irradiación con luz visible. Además, debe tenerse en cuenta que los resultados que se han obtenido en condiciones de flujo discontinuo muestran tendencias opuestas con respecto a la relación Si/Al para las muestras soportadas en zeolitas ZSM-5, indicando una influencia importante de las condiciones de operación en el comportamiento de los materiales.

4.2.3 Correlación entre sistemas de flujo discontinuo sin agitación y sistemas de lecho fijo y flujo continuo

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los distintos tipos de fotorreactores, se ha obtenido una clara diferencia en función de las características del reactor utilizado. Dependiendo del tipo de reactor fotocatalítico, de lecho fijo y flujo discontinuo o continuo, se han mostrado resultados y tendencias opuestas. Por lo tanto, un punto clave que hay que tener en cuenta a la hora de realizar experimentos, son las condiciones de operación de los reactores, ya que las eficiencias varían en función de las condiciones experimentales.

La hidrofobia de las zeolitas aumenta con la relación SiO₂/Al₂O₃ en su estructura y las eficiencias de adsorción de las zeolitas se ven afectadas en gran medida por el tamaño, densidad de carga y composición química de los cationes en la estructura porosa [39]. Además,

la estructura porosa de las zeolitas es un factor importante para las moléculas absorbidas. Teniendo en cuenta los valores de adsorción obtenidos para el CH₃CHO y el C₂HCl₃, los factores estéricos no parecen desempeñar un papel significativo en la eficiencia fotocatalítica de los híbridos Zx/WO₃-Pt [40]. De acuerdo con los resultados de adsorción, las zeolitas con baja relación Si/Al y por tanto mayor número de centros ácidos, especialmente aquellos con estructura MFI, presentan mayor capacidad de adsorción para ambos contaminantes (C₂HCl₃ y CH₃CHO). En el sistema de flujo discontinuo, en condiciones muy alejadas de la saturación por el contaminante, la cinética podría estar controlada por la difusión del VOC hacia el centro activo, y por lo tanto la actividad fotocatalítica sería dependiente del área superficial. Así, en el sistema discontinuo, la velocidad de formación de CO₂ dividido por el área superficial, podría relacionarse con la velocidad de reacción en el sistema de flujo continuo. La formación de CO₂ se promueve en materiales con elevado número de centros activos pero menos fuertes. Las zeolitas con una alta relación SiO₂/Al₂O₃, tendrán mayor número de centros ácidos pero menos fuertes que las de menor relación SiO₂/Al₂O₃. Asimismo, los intermedios de reacción parecen estar débilmente adsorbidos en las zeolitas menos hidrófobas y como resultado pueden alcanzar fácilmente los centros activos, promoviendo así la formación de CO₂. Suponiendo que el número de centros ácidos es inversamente proporcional a la relación SiO₂/Al₂O₃, entonces la velocidad de formación de CO₂ en un sistema discontinuo dividido por la relación (1/(Si₂O₃/Al₂O₃)) y el área BET, se podría comparar con la velocidad en un sistema de flujo continuo. En el sistema de flujo continuo, los centros de adsorción superficial están saturados durante el transcurso de la reacción. Como consecuencia, la migración de los contaminantes a los sitios activos podría verse obstaculizada en las zeolitas con mayor capacidad de adsorción (Z3 > Z4 > Z5) a tiempo de residencia bajo.

Teniendo en cuenta estas explicaciones, la formación de CO₂ en el sistema de flujo discontinuo podría compararse con la velocidad de formación en el sistema de flujo continuo bajo irradiación UV usando una función F (estática) calculada con la siguiente ecuación:

$$F(\text{Estática}) = [\text{CO}_2]_{\text{discontinuo}} \cdot \frac{\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Área BET}} \quad \text{Ec. 4.9}$$

En la Figura 4. 13, se ha representado la F (estática) frente a la velocidad de formación de CO₂ en condiciones dinámicas para las muestras Zx/WO₃-Pt preparadas con los distintos tipos de zeolitas estudiadas en esta memoria.

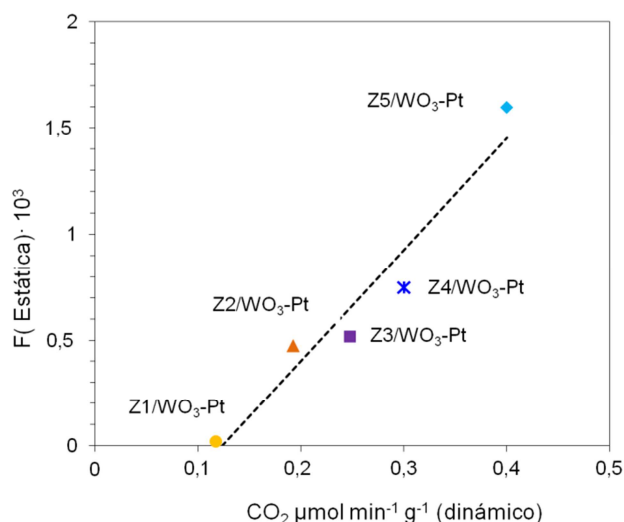


Figura 4. 13. Relación entre la velocidad de formación de CO₂ en la degradación de acetaldehído en condiciones estáticas y dinámicas para las muestras Zx/WO₃-Pt.

Como se muestra en la gráfica, utilizando la ecuación 4.9 se alcanza una buena correlación entre las condiciones de operación de flujo discontinuo y flujo continuo para las muestras Zx/WO₃-Pt. De esta manera se observa que existe una correlación entre los datos obtenidos en los distintos reactores y condiciones estudiadas, que debe tener en cuenta estos parámetros. Por ejemplo, la relación entre SiO₂/Al₂O₃ y el área BET para Z5/WO₃-Pt es de un orden de magnitud mayor que para Z3/WO₃-Pt (0,767 frente a 0,067 g m⁻²) resultando en las condiciones experimentales de lecho fijo y flujo continuo el fotocatalizador más eficiente. Los resultados indican claramente la importancia de estos factores en la interpretación de los resultados cuando se realizan experimentos en discontinuo (reactor cerrado con un tiempo de residencia t_{∞}) o condiciones de flujo continuo (reactor en el que constantemente pasa una corriente de gas con un tiempo de residencia pequeño), explicando la dependencia observada por otros autores [41]. El tipo de reactor fotocatalítico tiene un papel importante en los resultados fotocatalíticos. Para la zeolita ZSM-5 la velocidad de formación de CO₂ en condiciones de flujo discontinuo esta correlacionada con la capacidad de adsorción, indicando que los productos intermedios se retienen en las zeolitas más hidrófobas con centros ácidos más fuertes. En condiciones de flujo continuo, la conversión de VOC y formación de CO₂ está promovida por las zeolitas más hidrófobas y menos ácidas. Así tanto la relación SiO₂/Al₂O₃ como el área BET permiten correlacionar los resultados obtenidos en las distintas condiciones estudiadas.

4.3 BIBLIOGRAFÍA

- [1] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 181-191.
- [2] R. Abe, H. Takami, K. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 7780–7781.
- [3] M. Sadakane, K. Sasaki, H. Kunioku, B. Ohtani, W. Ueda, R. Abe, *Chem. Commun.* (2008) 6552-6554.
- [4] J. Kim, C.W. Lee, W. Choi, *Environ. Sci. Technol* 44 (2010) 6849–6854.
- [5] H. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, T. Hirai, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 400-405.
- [6] A. Fujii, Z. Meng, C. Yogi, T. Hashishin, T. Sanada, K. Kojima, *Surf. Coat. Technol.* 271 (2015) 251-258.
- [7] B. Ohtani, *Chem. Lett.* 37 (2008) 217-229.
- [8] M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, *Catal. Commun.* 11 (2010) 768–772.
- [9] Y. Sakai, A. Shimanaka, M. Shioi, S. Kato, S. Satokawa, T. Kojima, A. Yamasaki, *Catal. Today* 241, Part A (2015) 2-7.
- [10] S. Sun, W. Wang, S. Zeng, M. Shang, L. Zhang, 178 (2010) 427-433.
- [11] É. Karácsonyi, L. Baia, A. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L.C. Pop, G. Kovács, V. Coşoveanu, A. Vulpoi, S. Simon, Z. Pap, *Catal. Today* 208 (2013) 19-27.
- [12] M. Qamar, Z.H. Yamani, M.A. Gondal, K. Alhooshani, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1748-1754.
- [13] M. Takeuchi, H. Yamagawa, M. Matsuoka, M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.* 31 (2014) 23-40.
- [14] S.L. Nail, S. Jiang, S. Chongprasert, S.A. Knopp, *Pharm Biotechnol* 14 (2002) 281-360.
- [15] T.M. Eggenhuisen, P. Munnik, H. Talsma, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *J. Catal.* 297 (2013) 306-313.
- [16] T. Vergunst, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A* 213 (2001) 179-187.
- [17] T. Tomita, R. Abe, B. Ohtani, *Chem. Lett.* 40 (2011) 1405-1407.
- [18] S. Bai, K. Zhang, L. Wang, J. Sun, R. Luo, D. Li, A. Chen, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 7927-7934.
- [19] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today* 41 (1998) 207-219.
- [20] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Science, Amsterdam, Países Bajos, 2013.
- [21] S. Kim, S.J. Hwang, W. Choi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24260-24267.
- [22] M.D. Driessen, V.H. Grassian, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1418-1423.
- [23] A. Nakamura, S. Yamada, *Appl. Phys. A* 24 (1981) 55-59.
- [24] C.G. Granqvist, *J. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* 60 (2000) 201-262.
- [25] I.M. Szilágyi, J. Madarász, G. Pokol, P. Király, G. Tárkányi, S. Saukko, J. Mizsei, A.L. Tóth, A. Szabó, K. Varga-Josepovits, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4116-4125.
- [26] P.M. Woodward, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 131 (1997) 9-17.

- [27] H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2175-2196.
- [28] S. Girish Kumar, K.S.R. Koteswara Rao, *Appl. Surf. Sci.* 355 (2015) 939-958.
- [29] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, A. Siokou, *Thin Solid Films* 384 (2001) 298-306.
- [30] A. Barrera, J.A. Montoya, P. del Angel, J. Navarrete, M.E. Cano, F. Tzompantzi, A. López-Gaona, *J. Phys. Chem. Solids* 73 (2012) 1017-1025.
- [31] W.Y. Teoh, L. Mädler, R. Amal, *J. Catal.* 251 (2007) 271-280.
- [32] V.K. Kaushik, R.P. Vijayalakshmi, N.V. Choudary, S.G.T. Bhat, *Microporous Mesoporous Mater.* 51 (2002) 139-144.
- [33] L. Nie, A. Meng, J. Yu, M. Jaroniec, *Sci. Rep.* 3 (2013).
- [34] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A* 98 (1996) 79-86.
- [35] A. Murata, N. Oka, S. Nakamura, Y. Shigesato, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 1-5.
- [36] T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7574-7577.
- [37] T. Arai, M. Horiguchi, M. Yanagida, T. Gunji, H. Sugihara, K. Sayama, *Chem. Commun.* (2008) 5565-5567.
- [38] Z. Wen, W. Wu, Z. Liu, H. Zhang, J. Li, J. Chen, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 15 (2013) 6773-6778.
- [39] Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 42-55.
- [40] D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault, R. Hausler, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 2-7.
- [41] M. Takeuchi, T. Kimura, M. Hidaka, D. Rakhmawaty, M. Anpo, *J. Catal.* 246 (2007) 235-240.

CAPÍTULO 5. SISTEMAS HÍBRIDOS CARBÓN/TiO₂

En este capítulo se detallan los resultados de los sistemas bifuncionales basados en carbón/TiO₂. Para ello se han seleccionado distintos tipos de carbones mesoporosos comerciales y un carbón activado, que se ha utilizado como material de referencia. Estos materiales se han caracterizado mediante numerosas técnicas analíticas con el objetivo de conocer sus principales propiedades texturales, morfológicas así como el grado de grafitización, hidrofilia y capacidad de adsorción. Después, se han preparado dos series de sistemas híbridos carbón/TiO₂ utilizando dos métodos diferentes, impregnación húmeda incipiente y mezcla mecánica, dando lugar a las series "CxIy" y "CxMy". Se han evaluado las propiedades fotocatalíticas y características físico-químicas de estos materiales y se ha determinado la influencia del método de preparación en la actividad fotocatalítica. Asimismo, se ha analizado el efecto que ejerce la naturaleza del carbón en la degradación de formaldehído o tricloroetileno, examinando detalladamente el efecto de la naturaleza del carbón y sus características en la fotodegradación de cada tipo de contaminante. Finalmente, teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se han esquematizado cómo podría transcurrir el proceso fotocatalítico según la naturaleza de la molécula a tratar y del carbón seleccionado.

5.1 CARBONES

Se han seleccionado tres carbones mesoporosos grafitizados comerciales con distinto grado de hidrofobia y micro-mesoporosidad. Asimismo, se ha seleccionado un carbón activado comercial utilizado como material de referencia, ya que es uno de los materiales más ampliamente utilizados como soporte fotocatalítico. La nomenclatura que se ha utilizado para designar a estos materiales ha sido C1 para el carbón mesoporoso grafitizado (GMC), C2 para el carbón mesoporoso hidrófilo (ST-300), C3 para el carbón mesoporoso hidrófobo (ST-800) y AC para el carbón activado.

La síntesis de los carbones mesoporosos C2 y C3 conocidos como *Starbons*, permite controlar el grado de hidrofobia-hidrofilia. El método de síntesis comprende tres etapas principales, en primer lugar el almidón (típicamente de maíz) se gelatiniza, es decir, los gránulos de almidón que son insolubles en agua debido a que su estructura es altamente organizada, se calientan (60-70 °C) y empieza un proceso lento de absorción de agua en las zonas intermicelares amorfas que son menos organizadas y más accesibles. A medida que se incrementa la temperatura, se retiene más agua y el gránulo empieza a hincharse y aumentar de volumen hasta llegar a cierta temperatura a la que los gránulos alcanzan un volumen máximo. De esta manera, la red del biopolímero se abre y se desordena [1]. Después, se enfría a 5 °C durante uno o dos días y se recristaliza parcialmente durante un proceso de retrogradación produciendo un bloque de gel poroso [2]. A continuación, el agua del bloque se intercambia con un disolvente de baja tensión superficial (usualmente etanol) que evita el colapso de la estructura de la red durante el proceso de secado, y se seca en un horno para producir almidón predominantemente mesoporoso con un área superficial de alrededor de 180

m² g⁻¹. En la etapa final, el almidón mesoporoso se dopa con un catalizador y se calienta a vacío. Este proceso permite una rápida carbonización y fijación de la estructura mesoporosa. Con el uso de esta técnica, se pueden sintetizar una gran variedad de carbones mesoporosos de características controlables mediante la variación de la temperatura entre 100-1.400 °C. La hidrofobia del carbón aumenta conforme se aumenta la temperatura del tratamiento, ya que existe un aumento progresivo de la cantidad de grupos funcionales [3]. Siguiendo este método de síntesis, el C2 conlleva el tratamiento térmico a 300 °C mientras que el C3 se trata a 800 °C. Por otro lado, el carbón activado AC se sintetiza comercialmente a partir de madera a través de un proceso de activación química utilizando ácido fosfórico.

Los cuatro carbones, se han caracterizado exhaustivamente con el propósito de conocer su estabilidad térmica, propiedades ópticas, estructura cristalina, morfología y tamaño de partícula, grado de grafitización e hidrofobia, características texturales y capacidad de adsorción de VOCs. Esta caracterización es necesaria para la determinación de las propiedades de los sistemas bifuncionales y analizar la influencia del adsorbente cuando se combina con el semiconductor.

5.1.1 Caracterización de los materiales comerciales

5.1.1.1 Análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial (TGA-DTA)

En primer lugar se ha analizado la estabilidad térmica de los carbones mediante análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial. Las curvas obtenidas para los distintos carbones seleccionados se han representado en la Figura 5. 1.

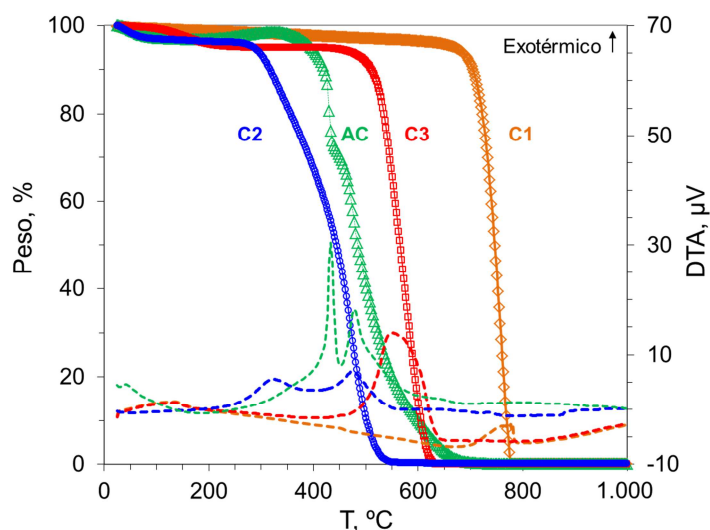


Figura 5. 1. Curvas TGA-DTA de los cuatro carbones seleccionados. Rampa de temperatura 25-1.000 °C a 10 °C min⁻¹ en atmósfera de aire.

La forma de las curvas es similar en todos los casos, siendo estables hasta una determinada temperatura, a partir de la cual se produce la combustión del carbón. La temperatura a la que comienza la pérdida de peso depende de la naturaleza del carbón. Todos los materiales son térmicamente estables hasta aproximadamente 300 °C. Así, C1 definido como carbón mesoporoso grafitizado, presenta una estabilidad térmica hasta 700 °C, el carbón activado C2 y AC (ST-300 y carbón activado) muestran la menor estabilidad térmica de la serie a 250 °C y 300 °C respectivamente y el carbón hidrófobo C3 (ST-800), inicia la combustión alrededor de los 500 °C. Resultados similares se han publicado en la bibliografía con materiales de características parecidas a los seleccionados en este trabajo [3].

El análisis térmico diferencial muestra que cada carbón tiene una curva característica. En la curva del C2 aparecen dos picos exotérmicos a 320 °C y 480 °C. En el caso del AC presenta dos picos exotérmicos a 430 °C y 480 °C. El carbón C3 presenta un pequeño pico a 130 °C y un pico más intenso exotérmico a 550 °C. Por último, el C1 muestra un pico a 140 °C y otro a 750 °C de carácter exotérmico. En todos los casos el contenido en ceniza ha sido inferior al 1 %.

La primera pérdida de masa del C2 y AC, inferior al 5 %, que ocurre en el rango comprendido entre 20-120 °C, está asociada a la pérdida de agua fisisorbida relacionada con el pico endotérmico de la curva en el caso del AC. El C2 muestra una pérdida de peso a temperatura entre 300-500 °C con dos picos en la curva DTA que corresponderían a la pérdida de la funcionalidad del grupo hidroxilo del almidón y a la descomposición del almidón [3, 4]. Asimismo, el AC muestra pérdida de peso en dos intervalos marcados con dos picos exotérmicos, que podrían corresponder con la descomposición térmica de la celulosa (carbono orgánico) que comienza a 220 °C y termina alrededor de 480 °C y del ácido fosfórico utilizado en la síntesis [5, 6]. En el caso del C3, se produce una pérdida de peso inicial entre 100-200 °C y corresponde con el primer pico exotérmico de la curva DTA indicando que esta pérdida no está asociada a agua, sino que podría ser debido a restos orgánicos procedentes de la síntesis del *Starbon* o a la pérdida de la funcionalidad del grupo hidroxilo del almidón. Asimismo, presenta un pico a 560 °C, que corresponde con la oxidación del almidón, que en este caso tiene lugar a mayor temperatura respecto al C2, debido al desarrollo progresivo de la aromatización en el *Starbon* con el incremento de la temperatura en la síntesis, que le confiere una estructura más estable. Budarin et al. obtuvieron resultados similares para *Starbons* preparados a 700 °C, con una pérdida inicial del 6 % peso, produciéndose la descomposición total a 760 °C [3]. Finalmente, el C1 es el carbón más estable térmicamente, y presenta un pico exotérmico a 770 °C, asignado a la descomposición del carbón. La estructura del grafito se comienza a romper los enlaces de los átomos de carbono vecinos alrededor de 500 °C. Este proceso continúa a una velocidad lenta hasta 650 °C donde se produce un cambio drástico en el proceso. Más del 97 % de la pérdida de peso de grafito se produce en el rango de temperatura entre 450 y 950 °C y se debe a la oxidación del carbón a CO o CO₂. De lo contrario, el carbono hibridado sp² tiene una estabilidad térmica muy alta y sublima en un

entorno inerte a elevadas temperaturas [7]. La oxidación total del C1 se completa a los 800 °C, lo que indica el alto grado de grafitización de este material.

Teniendo en cuenta estos resultados, se ha seleccionado la temperatura de calcinación para la preparación de las muestras carbón/TiO₂ como la temperatura mínima para asegurar la eliminación de los compuestos empleados en el proceso de síntesis, preservando la naturaleza del carbón. Por tanto, se han definido dos tipos de tratamiento térmicos, uno para los materiales con menor estabilidad térmica, AC y C2, y otro para aquellos más estables, C1 y C3. En el primer caso las muestras se han tratado a 200 °C y en el segundo a 350 °C durante 180 minutos. Un estudio adicional llevado a cabo en estas condiciones, ha confirmado la estabilidad de los carbones durante el tiempo de tratamiento.

5.1.1.2 Espectroscopia UV-Vis

La absorción UV-Vis de los carbones se ha analizado mediante espectroscopia de reflectancia difusa. La Figura 5. 2 muestra los espectros de absorción UV-Vis de los diferentes carbones comerciales, además se ha incluido el TiO₂ como referencia, para facilitar la interpretación de los resultados.

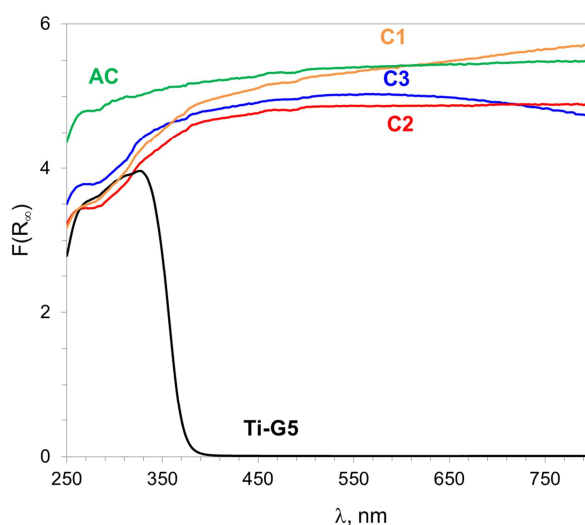


Figura 5. 2. Función de Kubelka-Munk frente a longitud de onda de los carbones y el Ti-G5 de referencia.

En el caso de los carbones, debido a su color característico no se observa ningún borde de absorción en el intervalo de longitud de onda estudiado, debido a su alta capacidad de absorción de radiación UV-Vis. Estos materiales muestran curvas que aumentan de intensidad con la longitud de onda hasta aproximadamente 400 nm, valor a partir del cual se mantienen constantes. Asimismo, en todos los carbones se observa una pequeña cima en la curva alrededor de 260 nm. Las bandas de absorción en la región UV-Vis que presentan los carbones, está asociado a transiciones electrónicas en la capa de valencia. Los electrones

involucrados en dichas transiciones corresponden a aquellos más débilmente atraídos por el conjunto de núcleos atómicos que componen la molécula y cuyos estados pueden ser descritos a través de orbitales moleculares [8]. El pico de absorción a 260 nm aproximadamente que aparece en todos los carbones, se ha asignado a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=C de estos materiales [9]. Este pico también ha sido detectado por otros autores en otros tipos de carbones como el grafeno [10]. Colmenares et al. estudiaron la absorción en el rango UV-Vis del espectro de diferentes tipos de carbones y observaron una curva similar a la obtenida en este trabajo [11]. Por tanto, los carbones seleccionados presentan una elevada absorción de luz en el rango UV-Vis, al cual se llevan a cabo los experimentos fotocatalíticos.

5.1.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

Con el fin de caracterizar la estructura cristalina de los carbones, se han analizado los patrones de difracción de rayos X en el intervalo 2θ entre 10-80° (Figura 5. 3). Esta técnica permite diferenciar las estructuras del carbono y determinar en cierta medida el grado en que un determinado tipo de carbón se aproxima a la estructura gráfica.

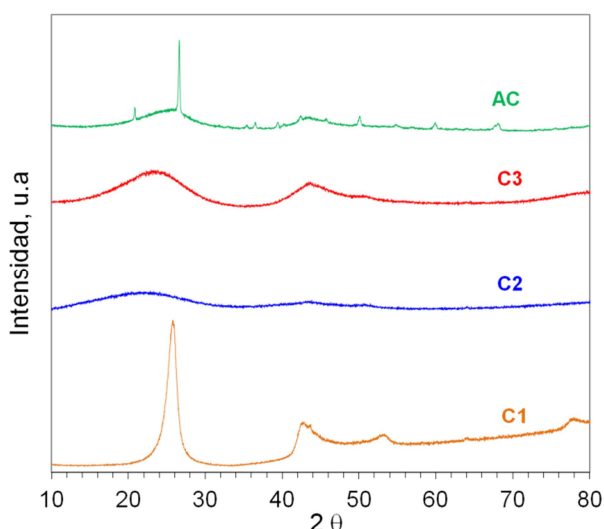


Figura 5. 3. Difractogramas de rayos X de los carbones.

El patrón de difracción de referencia del grafito, muestra un pico muy intenso que corresponde a la reflexión (0 0 2) a 26° con un espaciado interplanar de 0,34 nm de acuerdo a la ecuación de Bragg y dos picos débiles en los planos (1 0 0) y (0 0 4) a 43° y 55° aproximadamente [12]. La intensidad y la anchura de los picos (0 0 2) están relacionados con el número de capas de grafito, debido a las variaciones de espaciado entre capas [13].

Como se observa en la gráfica, el carbón C1 muestra un difractograma definido con los picos correspondientes al grafito. Estos resultados indican que el C1 tiene una estructura cristalina muy similar a la del grafito [14]. Sin embargo, los carbones C2, C3 y AC, muestran un difractograma con picos anchos y difusos a 25° y 43°.

Cuando se estudian carbones utilizando la técnica de XRD, los dominios cristalinos pequeños de estos materiales dan poca señal en el difractograma obteniéndose curvas similares a las que se obtienen con materiales amorfos. Se ha publicado en la bibliografía que este ensanchamiento de los picos del difractograma correspondientes al grafito, podría ser debido a capas de micro-grafeno con distancias variables, de pequeñas dimensiones, sin planaridad y a que parte del carbón no es capaz de contribuir en la dispersión del haz de rayos X [15]. Por lo tanto, los datos obtenidos revelan la presencia de pequeños dominios cristalinos en estos carbones, que dan poca intensidad en el difractograma.

Además, en el caso del carbón activado aparece un pico muy bien definido a 26° aproximadamente que desaparece al tratarlo térmicamente. Dandekar et al. sugieren que este pico corresponde a la presencia de una fracción altamente grafitizada en la muestra del carbón activado, mientras que Kobayashi et al. proponen que corresponde a cuarzo que es una impureza del carbón activado [16, 17]. Por tanto, se confirma que el carbón C1 es un carbón grafitizado y el C2, C3 y AC son amorfos frente a esta técnica.

5.1.1.4 Microscopía electrónica

Para analizar con más detalle la morfología y el grado de grafitización de los carbones, se han caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM-ELLS) obteniendo los espectros de pérdida de energía de electrones (ELLS) en diferentes regiones del espectro. La morfología de los carbones se puede apreciar en la Figura 5. 4.

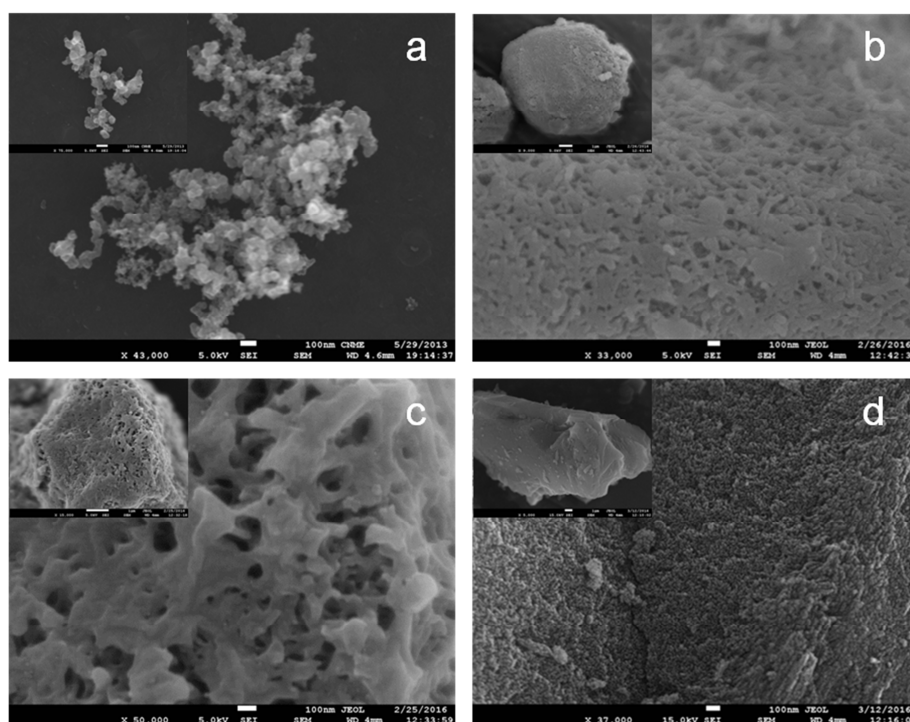


Figura 5. 4. Micrografías SEM carbones: a) C1, b) C2, c) C3, d) AC.

El C1 muestra agregados con una forma globular, formado por pequeñas partículas esféricas con un tamaño medio de partícula entre 15-50 nm (Figura 5. 4(a)). Por el contrario, en las Figura 5. 4(b) y (c) de los carbones C2 y C3 se pueden apreciar partículas de tamaños mucho mayores entre 2-10 μm . Estos carbones están formados principalmente por partículas esféricas con una estructura porosa abierta similar a una esponja. Además, en las imágenes de estos carbones se puede distinguir poros de tamaño medio comprendido entre 50-100 nm [11]. Finalmente, en la Figura 5. 4(d) se recoge una micrografía representativa del carbón activado formado por partículas irregulares de unos 20 μm de longitud aproximadamente. Asimismo, cuando se aumenta la resolución se observa la naturaleza microporosa del material.

Para determinar el grado de grafitización de los carbones, las muestras se caracterizaron mediante microscopia electrónica de transmisión en dos niveles diferentes: (i) microscopia electrónica de transmisión de alta resolución para caracterizar las muestras a escala atómica (HRTEM) y (ii) espectroscopia de pérdida de energía de electrones con la que se puede obtener información de las diferencias entre el tipo de enlace (EELS).

Las imágenes más representativas de los carbones analizados por HRTEM se presentan en la Figura 5. 5.

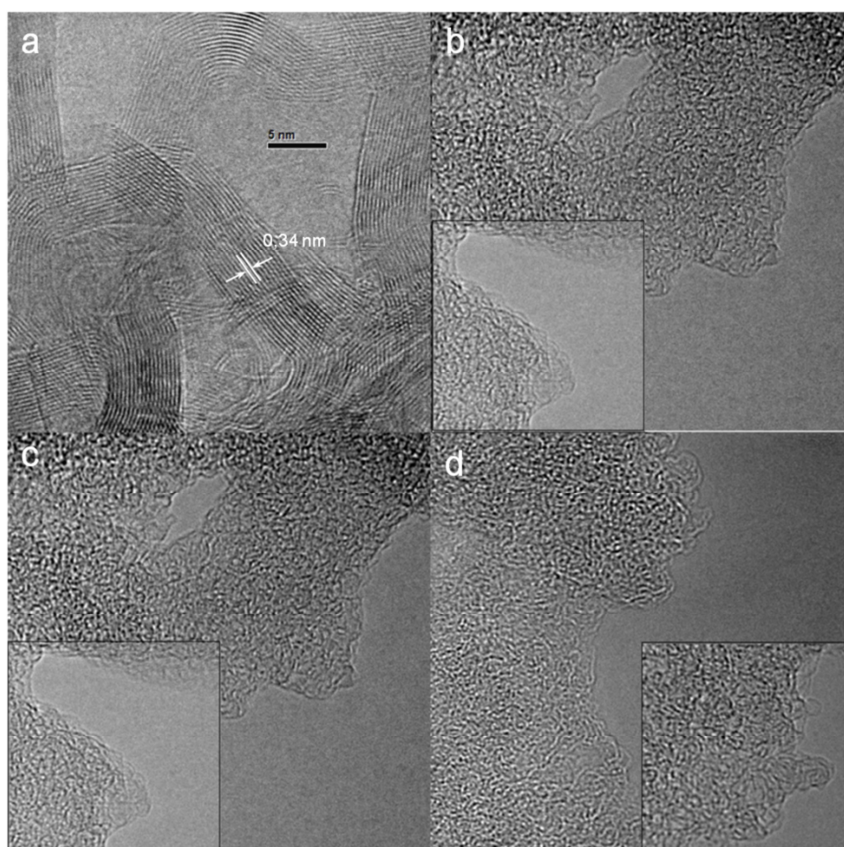


Figura 5. 5. Micrografías HRTEM correspondientes a las muestras: (a) C1, (b) C2, (c) C3 y (d) AC.

En la Figura 5. 5(a) se muestra la imagen correspondiente a la muestra C1 y se observa claramente que la muestra está compuesta por láminas de grafito ordenadas de 10 capas aproximadamente. Se ha calculado la distancia interplanar entre láminas de grafito obteniendo un valor de 0,34 nm, que corresponde con la del grafito. Los otros tres carbones, tal y como se observa en las Figura 5. 5(b), (c) y (d) para C2, C3 y AC respectivamente, se aprecian dominios gráfiticos locales en la zona del borde de las partículas con formas curvadas, abiertas y desordenadas. En las imágenes interiores se pueden observar estas características de manera más clara.

Con el objetivo de conocer profundamente el grado de grafitización de los diferentes materiales seleccionados, se ha recurrido a la espectroscopia EELS. Esta técnica permite el estudio del movimiento vibracional de átomos y moléculas en la superficie o cercana a esta. Los correspondientes espectros EELS de estos materiales se muestran en la Figura 5. 6, donde se presentan por un lado los espectros de baja pérdida de energía (Figura 5. 6(a)) y por otro los de alta pérdida de energía (Figura 5. 6(b)).

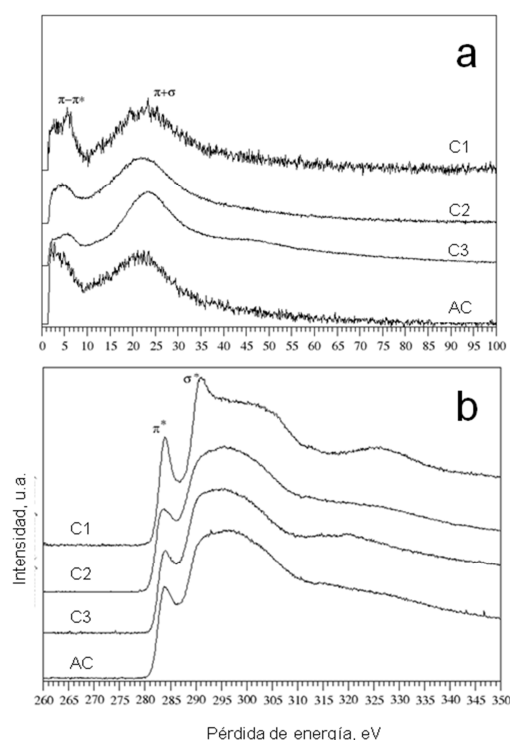


Figura 5. 6. Espectros EELS de los carbones en las regiones: (a) de baja pérdida de energía y (b) de alta pérdida de energía.

En la bibliografía están descritas las características de los espectro EELS según las diferencias estructurales y de enlace de las muestras basadas en carbón [18]. En la región de baja pérdida de energía el pico del plasmón masivo está situado en torno a 24,0 eV en el caso del grafito y a 33,0 eV en el caso del diamante. Estos plasmones masivos están relacionados con la densidad de electrones de valencia y con la densidad del material. Cuando el material

presenta desorden en la estructura atómica, la posición de este pico de pérdida de energía cambia y se observa una amplia gama de valores asociados a este plasmón [19]. La segunda característica principal, en la región de baja pérdida de energía, es el pico asociado al plasmón π , el cual está situado en torno a 6,0 eV. Este sólo está presente en el grafito y materiales grafiticos y su intensidad está relacionada con el número de enlaces insaturados. En la región de alta pérdida de energía los carbones se caracterizan por los picos que componen el borde K de absorción. Esta región puede estar compuesta por dos picos de pérdida de energía: (i) un pico a 284,0 eV asociado a transiciones electrónicas $1s \rightarrow \pi^*$ y (ii) un segundo pico a 291,0 eV correspondiente a las transiciones $1s \rightarrow \sigma^*$. El segundo de ellos siempre está presente, mientras que el primero sólo se observa en el grafito. Un estudio minucioso de la relación entre la intensidad de estos picos da como resultado una cuantificación de la relación del número de átomos en hibridación sp^2 correspondientes al grafito y sp^3 asociados al diamante.

El espectro de baja pérdida de energía del C1 muestra el pico del plasmón $\pi \rightarrow \pi^*$ (6 eV) y un pico del plasmón masivo $\pi + \sigma$ (24 eV), revelando que la estructura atómica está compuesta por capas de grafito. En los carbones C2 y C3, el pico de plasmón π aparece ligeramente desplazado hacia menor pérdida de energía y menos definido. Finalmente, en el espectro del AC se observa este pico a 2 eV aproximadamente. Sin embargo, el pico del plasmón masivo $\pi + \sigma$ aparece en todos los carbones analizados y no presenta diferencias significativas en la escala de energía entre las diferentes muestras, aunque en el AC aparece levemente desplazado.

En el espectro de la región de alta pérdida de energía, la muestra C1 presenta un espectro similar al del grafito, con todas las peculiaridades publicadas en la bibliografía para este material [20]. En el resto de carbones el pico asociado a transiciones electrónicas σ^* tiene forma abierta y sin rasgos característicos más allá de aquellos asociados a materiales altamente desordenados [21]. El pico π^* está presente y aunque aparece con menor intensidad que en el grafito, denota la presencia de átomos de carbono en hibridación sp^2 . Se ha calculado la relación del número de átomos en hibridación sp^2 y sp^3 y se ha obtenido un valor de 99 % para el C1 y de aproximadamente el 97 % para el resto de carbones, indicando que la gran parte de la estructura de los carbones seleccionados corresponden a grafito. Esto indica que podemos describir estos materiales (C2, C3 y AC) como “materiales grafiticos desordenados”.

Por lo tanto, los análisis mediante microscopía electrónica de los diferentes carbones han revelado que el C1 está compuesto por partículas con forma globular entre 15-50 nm y con un alto grado de grafitización. Los carbones C2 y C3 están formados por partículas esféricas con una estructura porosa abierta, un tamaño entre 2-10 μm y formados por láminas de grafito desordenadas. Por último el AC está compuesto por partículas irregulares de unos 20 μm y presenta un alto grado de desorden en las láminas de grafito. El tratamiento térmico de estos carbones no supone una modificación en la estructura grafitica de estos materiales ni en la morfología.

5.1.1.5 Hidrofobia-hidrofilia de los carbones

Se ha analizado el carácter hidrófilo-hidrófobo de los carbones seleccionados, determinando el ángulo de contacto que se forma cuando se deposita una gota de agua sobre la superficie del carbón. Para ello, los diferentes carbones se han dispersado sobre portas de vidrio formando una película delgada y homogénea sobre la que se ha depositado una gota perpendicularmente mediante el método de la gota sésil. Las imágenes obtenidas se recogen en la Figura 5. 7 para los carbones C1, C3 y AC. En el caso del C2 la gota depositada sobre la superficie del material, se adsorbe tan rápidamente que no permite la determinación del ángulo de contacto. Por lo tanto, la naturaleza del carbón C2 es altamente hidrófila.

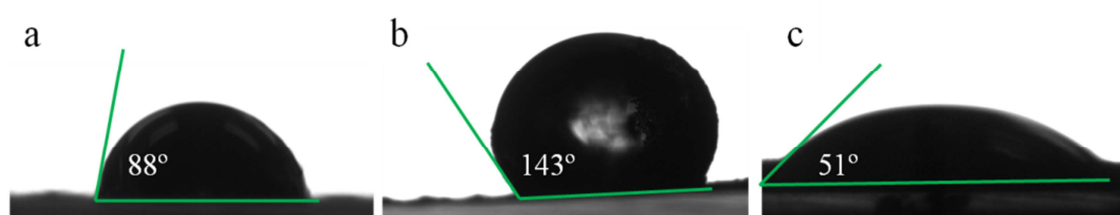


Figura 5. 7. Ángulos de contacto mostrados por: (a) C1, (b) C3 y (c) AC.

Como se observa en las imágenes tomadas sobre los diferentes carbones, las gotas de agua depositadas en la superficie de los materiales forman diferentes ángulos dependiendo de la naturaleza del material. La media del ángulo de contacto utilizando el método de Laplace-Young, ha sido de 88° para el C1, 143° para el C3 y 51° para el AC.

Ángulos de contacto < 90° corresponden a un alto grado de humectabilidad, mientras que ángulos > 90° corresponden a una baja humectabilidad propia de materiales hidrófobos [22]. Por lo tanto, los ángulos de contacto del AC y C1 inferiores a 90° pueden clasificarse como carbonos hidrófilos, mientras que el C3 se clasificaría como un carbón con alto grado de hidrofobia. Teniendo en cuenta estos resultados, la naturaleza hidrófoba de los carbones seleccionados sigue el orden: C2 < AC < C1 < C3.

5.1.1.6 Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Es indudable la importancia de las propiedades texturales de los carbones en las propiedades de adsorción y en la actividad fotocatalítica. Al igual que en el caso de la zeolita, los carbones se han caracterizado mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂, obteniendo información sobre las principales características texturales de los materiales. La Tabla 5. 1 recoge el área BET, el área superficial microporosa y externa y los datos de volumen y tamaño de poro de los materiales tratados térmicamente y sin tratar (rt). El área superficial se ha determinado mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), aplicado únicamente en el rango de linealidad de la isoterma, mientras que el volumen medio de poro se ha calculado mediante el análisis t-plot. La distribución del tamaño de poro se ha estimado empleando el

análisis de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) para los mesoporos en la rama de desorción. Por otro lado, el volumen de microporos y el tamaño de microporo se calcularon mediante isothermas de adsorción de N₂ a bajo intervalo de presión parcial ($P/P_0 = 0 - 0,1$) aplicando el método *Density Functional Theory* (DFT).

La evaluación de las propiedades texturales de los carbones mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ es complicada, debido a que presentan fuertes interacciones en los microporos, que hace que incluso a bajas presiones relativas tenga lugar el llenado de dichos poros con el adsorbato de forma parecida a la de un líquido. Además, en materiales microporosos el paso de las moléculas de N₂ a través de la estructura porosa irregular del carbón está parcialmente impedido. Ambos efectos se tiene que considerar en la evaluación de la superficie y porosidad de los carbones [23].

Tabla 5. 1. Propiedades texturales de los carbones seleccionados calcinados y sin calcinar.

Muestra	Tipo carbón	T _{trat} °C	Área BET m ² g ⁻¹	Área micro m ² g ⁻¹	Área externa m ² g ⁻¹	V _p			Tamaño medio de poro nm
						V _T	micro cm ³ g ⁻¹	meso	
C1	Grafitizado	rt	81	16	65	0,33	0,01	0,21	2,5-50
		350	85	-	85	0,31	0,01	0,21	2,5-50
C2	Hidrófilo	rt	180	76	104	0,37	0,04	0,22	0,5-45
		200	104	36	68	0,30	0,01	0,21	0,5-45
C3	Hidrófobo	rt	442	316	125	0,44	0,15	0,29	0,5-15
		350	780	599	182	0,49	0,12	0,37	0,5-12
AC	Activado	rt	1.374	493	880	1,28	0,53	0,74	<1-7
		200	1.250	443	805	1,16	0,45	0,71	<1-7

Los carbones C1, C2 y C3 presentan mesoporos con un tamaño medio de poro alrededor de 50 nm para los carbones C1 y C2, y alrededor de 12 nm para el carbón C3 [24]. Asimismo, el material C3 presenta microporos con un tamaño medio de poro de 0,5 nm. El área BET de estos carbones, se encuentra entre 80 y 500 m² g⁻¹, siendo el carbón hidrófobo el material con mayor área superficial. Según las indicaciones comerciales de los carbones, el C2 y C3 se sintetizan a partir de los mismos precursores y la diferencia que existe entre ellos es el tratamiento a distintas temperaturas 300 °C para C2 y 800 °C para C3 [3]. El notable aumento del área BET de 180 m² g⁻¹ a 440 m² g⁻¹ con la temperatura, indica la eliminación de compuestos empleados en la síntesis, que como se determinó en el análisis TGA-DTA corresponde a un pico exotérmico en torno a 300 °C. De hecho, si se observa el aumento en el área BET del carbón C3 al tratarlo térmicamente a 350 °C (442-780 m² g⁻¹), indica claramente la eliminación de restos procedentes de la ruta de síntesis. En el resto de los materiales el tratamiento térmico no produce modificaciones significativas en las propiedades texturales. Por otra parte, el carbón activado presenta una elevada área superficial en torno a 1.300 m² g⁻¹ con

microporos de tamaño medio inferior a 1 nm. Además se ha detectado la presencia de mesoporos de 7 nm y es el material con la fracción más alta de volumen microporoso (0,5 cm³ g⁻¹) y mesoporoso (1,28 cm³ g⁻¹). Por tanto, según los valores de menor a mayor área BET se obtiene el siguiente orden: C1 < C2 < C3 < AC.

En la Figura 5. 8 se han representado las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los carbones seleccionados en este estudio.

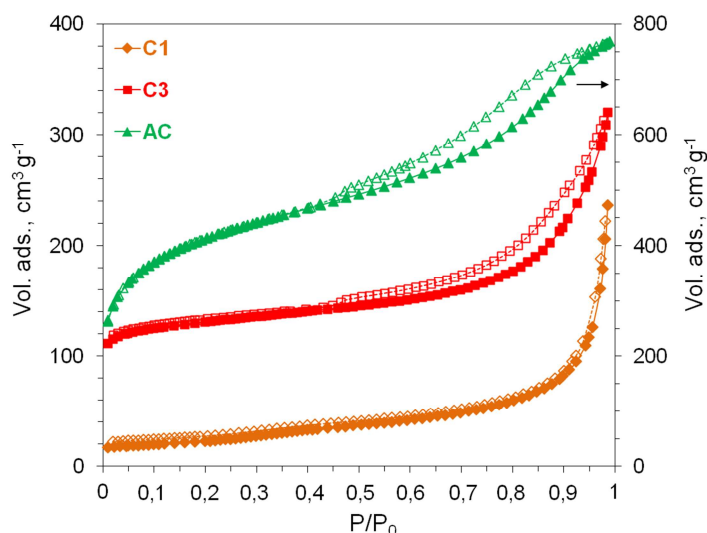


Figura 5. 8. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los carbones comerciales.

El C1 muestra una isoterma de Tipo II de acuerdo con la clasificación de la IUPAC característica de materiales no porosos, donde el fuerte aumento del volumen adsorbido a alta presión parcial indica la presencia de macroporos [25]. Además, este material presenta el área BET inferior de la serie con un diámetro medio de poro de aproximadamente 50 nm. Teniendo en cuenta estos resultados junto con los obtenidos en microscopia electrónica, los mesoporos determinados mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂, se ha asignado a la separación o vacíos generados entre partículas y no a la porosidad intrínseca del material.

Los *Starbons* hidrófilo e hidrófobo (C2 y C3), presentan curvas de isothermas con forma similar. La desorción abrupta del nitrógeno a una presión parcial de 0,45 da lugar a un pico agudo a 4 nm en la curva de distribución del tamaño de poro. Este proceso se ha asociado a fenómenos de condensación capilar [26]. Las isothermas de estos carbones pueden definirse como una mezcla de Tipo I/IV evidenciando la micro-mesoestructura porosa [11]. Asimismo, el C3 presenta un ciclo de histéresis bien desarrollada que se inicia a una P/P₀ de 0,4 aproximadamente que es característica de materiales mesoporosos [27]. La curva del C2 es similar a la observada para el C3, pero alcanzando unos valores de N₂ absorbido a baja P/P₀ de 60 cm³ g⁻¹.

Por último, el AC muestra una mezcla entre isoterma Tipo I en la parte de bajas presiones relativas y tipo IV en la parte superior. La isoterma Tipo I es típica de materiales microporosos con un fuerte “codo” bien desarrollado en la parte de baja presión relativa y el

Tipo IV de sólidos mesoporosos con un incremento importante de la cantidad adsorbida presiones relativas intermedias [28]. Por lo tanto el carbón activado, al igual que el C3, presenta una estructura micro-mesoporosa con alto grado de microporosidad.

De esta manera, el C1 se puede definir como un carbón de baja área superficial y porosidad. Respecto al C2 y C3, presentan un alto volumen de mesoporos y poros de tamaño medio en torno a 0,5 nm, si bien la cantidad de microporos del C3 es superior. Finalmente, el AC tiene un gran volumen de microporos y mesoporos de tamaño medio inferior a 1 nm y 7 nm respectivamente.

5.1.1.7 Capacidad de adsorción

Como se ha visto en el capítulo anterior para las zeolitas, la capacidad de adsorción de los adsorbentes es una propiedad fundamental para determinar las propiedades fotocatalíticas de los sistemas bifuncionales. Así, se ha analizado la capacidad de adsorción de formaldehído y tricloroetileno para los distintos tipos de carbones en condiciones dinámicas. Los valores de adsorción de los carbones para estos compuestos se han representado en la Figura 5. 9. En el eje de la izquierda se ha representado la adsorción de HCHO y en el de la derecha los valores de C₂HCl₃. Hay que tener en cuenta que en el primer caso y debido a la baja capacidad de adsorción de HCHO, se ha tomado una escala de tan solo 100 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

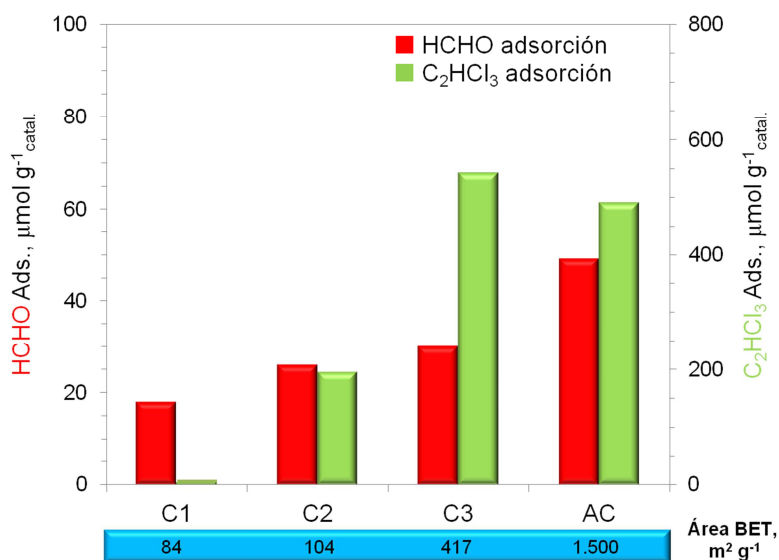


Figura 5. 9. Capacidad de adsorción de formaldehído y tricloroetileno para los distintos tipos de carbón tratados térmicamente.

Todos los carbones mostraron una baja capacidad de adsorción de HCHO, con valores entre 20-50 $\mu\text{mol g}^{-1}$, independientemente del área superficial. Sin embargo, Yuanwei et al. evaluaron la capacidad de adsorción de HCHO con carbones activados en un sistema de lecho fijo (1 ppm), flujo continuo ($v_L = 0,82 \text{ cm s}^{-1}$) y alto tiempo de residencia ($t_r = 3,4 \text{ s}$), observando

una alta capacidad de adsorción de formaldehído en los carbones activados [29]. Las diferencias obtenidas en los resultados de adsorción de HCHO respecto a los estudios publicados en la bibliografía, se han relacionado con las distintas condiciones de operación en las que se ha determinado la capacidad de adsorción. Cuando se utilizan elevados tiempos de residencia y baja concentración de HCHO, se observa una elevada capacidad de adsorción del aldehído. En dinámico y en condiciones similares a las requeridas para el tratamiento de gases como las utilizadas en esta memoria, la capacidad de adsorción de HCHO de los carbones es baja.

Por otro lado, los carbones tienen una alta capacidad de adsorción de tricloroetileno superior a la del TiO₂, con la excepción del C1. Esta adsorción alcanza los 550 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{catal.}}$ aproximadamente para el C3, alrededor de 500 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{catal.}}$ para el AC y 200 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{catal.}}$ para el C2. El carbón con alto grado de grafitización C1, es el material que adsorbe menor cantidad de tricloroetileno, con un valor inferior a 5 $\mu\text{mol g}^{-1}$, probablemente debido a su baja área BET. La capacidad de adsorción de tricloroetileno de los carbones se ha mostrado sensible al área superficial y a la porosidad de los carbones, al igual que en las zeolitas [30]. Sin embargo, a pesar de la diferencia existente entre las áreas superficiales del AC y C3, la cantidad de tricloroetileno adsorbido es muy similar con valores alrededor de 500-600 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Estos resultados indican que a partir de un valor de área BET la capacidad de adsorción se vuelve independiente del área superficial.

Con el fin de explicar estos resultados, se ha establecido una relación entre las propiedades texturales de los carbones y la capacidad de adsorción de C₂HCl₃. En la Figura 5. 10 se ha representado la relación entre el área superficial microporosa y externa, calculada a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂, y la cantidad de C₂HCl₃ adsorbido.

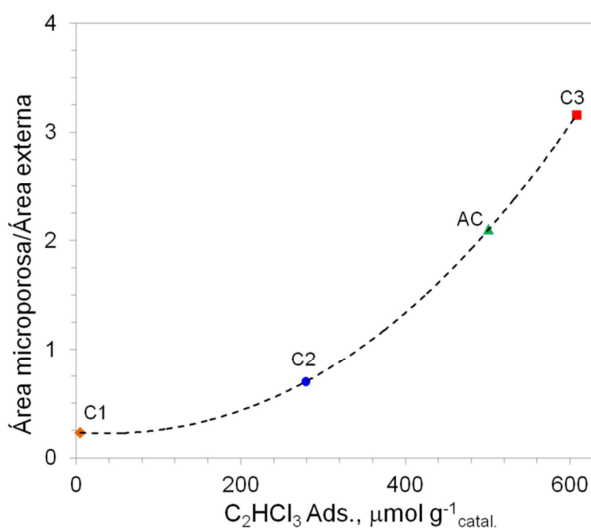


Figura 5. 10. Relación entre el área de microporos y la superficie externa con la adsorción de tricloroetileno para los diferentes carbones.

Como se puede observar, existe una relación exponencial entre ambos parámetros. Las muestras C1 y C2 con la relación más baja mostraron menor cantidad de adsorción de C₂HCl₃. Por el contrario, los carbones AC y C3 presentan una mayor proporción entre ambas propiedades mostrando los mayores valores de adsorción del compuesto organoclorado, siendo el carbono hidrófobo el material con mayor adsorción de la serie. Los resultados revelan la importancia de este parámetro en las propiedades de adsorción en las condiciones experimentales seleccionadas en este estudio. De este modo, la optimización de la relación entre la superficie microporosa y el área externa es un parámetro fundamental para desarrollar materiales con una elevada capacidad de adsorción [31]. Asimismo, la capacidad de adsorción de los carbones activados, está controlada por la energía de adsorción característica de cada molécula, que es inversamente proporcional al tamaño de microporo [32]. Por lo tanto, para mejorar la capacidad de adsorción de los carbones, es necesario una combinación adecuada entre la micro y mesoporosidad.

Experimentos publicados de adsorción de C₂HCl₃ en ausencia de agua sobre carbón activado, determinaron que dependiendo de la orientación de la molécula de C₂HCl₃ en las proximidades de los poros, se podrán difundir en el interior de los microporos de carbón. La molécula de C₂HCl₃ tiene una forma plana con dimensiones aproximadas de 0,66 nm de largo × 0,62 nm de altura × 0,36 nm de ancho. Dependiendo de la orientación de la molécula en la proximidad de la superficie del carbón, se producirá la difusión del compuesto organoclorado desde los mesoporos hacia la estructura microporosa [33].

La naturaleza hidrófoba del carbón ejerce cierta influencia sobre la capacidad de adsorción, aunque no es la única propiedad. Teniendo en cuenta los datos de hidrofobia calculados para los carbones comerciales, la adsorción de C₂HCl₃ es mayor en el carbón hidrófobo (C3). Esta tendencia no se cumple en el caso del C1, ya que este carbón tiene unas propiedades texturales que reducen su capacidad de adsorción. Previamente a este estudio, Farrel et al. investigaron la adsorción de C₂HCl₃ con materiales con distinta hidrofilia-hidrofobia, y demostraron que la adsorción del compuesto organoclorado tiene lugar en los microporos hidrófobos [34]. Karanfil et al, también realizaron experimentos de adsorción de C₂HCl₃ en fase gas con carbones activados fibrosos y granulares, y comprobaron que la adsorción aumento a medida que se redujo el grado de hidrofilia del carbón [33].

Los resultados anteriores indican la baja capacidad de adsorción de HCHO de estos materiales, incluso por debajo de las zeolitas. Por otro lado, la adsorción de C₂HCl₃ de los carbones es alta, similar a la obtenida para las zeolitas ZSM-5, estando influenciada por el área superficial, la naturaleza hidrófoba y la relación entre el área microporosa y área externa.

5.2 FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS CARBÓN/TiO₂

5.2.1 Influencia del método de preparación

Se ha evaluado la influencia del método de preparación de los sistemas carbón/TiO₂ en las propiedades texturales y estructurales, en la capacidad de adsorción de VOC, en la absorción UV-Vis y en la actividad fotocatalítica. Para ello, de la misma manera que en el caso de los sistemas híbridos zeolita/TiO₂, se ha seleccionado el método de impregnación húmeda incipiente, utilizando nanopartículas de sol de TiO₂ y el método de mezcla mecánica del carbón con partículas de TiO₂ comercial. Estos dos métodos han dado lugar a las series Cxly y CxMy cuyas propiedades texturales así como su capacidad de adsorción de HCHO y C₂HCl₃ se ilustran en la Tabla 5. 2. Las propiedades del TiO₂ se encuentran recogidas en la tabla 3.4 del Capítulo 3 de esta memoria.

La cantidad de óxido de titanio de la serie Cxly se ha variado entre 2-16 % peso, obteniéndose una relación más eficiente entre la fotoactividad y la cantidad de TiO₂ para un contenido del 8 % peso (CxI3). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con el sistema zeolita/TiO₂ preparados por mezcla mecánica, los híbridos carbón/TiO₂ se han preparado con una relación carbón/TiO₂ de 1:1 (CxM2).

Tabla 5. 2. Propiedades texturales y capacidad de adsorción de HCHO y C₂HCl₃ de las muestras carbón/TiO₂ preparadas por diferentes métodos.

Muestra	T	Área BET	Área microp.	Área externa	Vp			Tamaño medio de poro	Adsorción	
	°C	m ² g ⁻¹	m ² g ⁻¹	m ² g ⁻¹	V _T	micro cm ³ g ⁻¹	meso	nm	HCHO μmol g ⁻¹ catal.	C ₂ HCl ₃
<i>Sistemas carbón/TiO₂ preparados por impregnación húmeda incipiente (8 % peso de TiO₂)</i>										
C1I3	350	96	32	64	0,42	-	0,27	50	40	4
C2I3	200	93	21	72	0,27	-	0,22	40	77	187
C3I3	350	472	406	165	0,31	0,16	0,15	0,5/15	141	583
ACI3	200	1.237	470	767	1,10	0,41	0,67	<1/7	98	452
<i>Sistemas carbón/TiO₂ preparados por mezcla mecánica (50 % peso de TiO₂)</i>										
C1M2	350	126	26	101	0,37	-	0,29	15-50	480	2
C2M2	200	162	13	149	0,36	-	0,31	15-40	663	11
C3M2	350	352	196	156	0,37	0,09	0,28	0,5/15	710	495
ACM2	200	455	145	310	0,43	0,12	0,31	<1/7	799	275

La incorporación de TiO₂ en los carbones mesoporosos tiene diferentes efectos dependiendo de la naturaleza del carbón y del método de preparación. Al contrario que la tendencia general, las propiedades texturales del C1 se mejoran al incorporar el TiO₂ independientemente del método de preparación utilizado, asociado a las propiedades texturales intrínsecas del TiO₂ y a la baja área superficial de C1 respecto al TiO₂ (ver Tabla 5. 1). En el caso de las muestras preparadas por impregnación húmeda incipiente, al incorporar

nanopartículas de TiO₂ en los carbones a través del sol de TiO₂, no se aprecia un efecto significativo de las propiedades texturales respecto a los carbones, excepto en el sistema C3I3 en el que se observa una disminución del área BET y de la micro-mesoporosidad. Sin embargo, en los sistemas carbón/TiO₂ preparados por mezcla mecánica, se observa un efecto notable en las propiedades texturales. En la muestra C2M2, el área BET se incrementa ligeramente, asociado a un aumento del área externa y el volumen de mesoporos. En los carbones con microporosidad, C3M2 y ACM2, el área BET disminuye a más de la mitad. Asimismo, el área microporosa y el área externa de estas dos muestras se reducen significativamente con respecto a los carbones. Estos resultados indican que la incorporación de un 50 % de TiO₂ mediante mezcla mecánica afecta sobre todo a los carbones con elevada microporosidad, disminuyendo principalmente el área microporosa y en consecuencia el área BET. Estos efectos podrían explicarse por el bloqueo de los microporos con las nanopartículas del titanio, ya que si se calcula el área microporosa correspondiente a los carbones C3 y AC en las muestras C3M2 y ACM2 teniendo en cuenta el contenido en carbón, se obtiene una disminución del área microporosa del 20 % aproximadamente. Por lo tanto, al mezclar los carbones con el TiO₂, se observa un efecto más notable en las muestras preparadas mediante mezcla mecánica respecto a las preparadas por impregnación húmeda incipiente, aunque en todos los sistemas carbón/TiO₂ se mantiene una elevada área superficial y unas propiedades texturales que combinan las propiedades de ambos materiales.

En un primer paso, se ha evaluado la degradación fotocatalítica de formaldehído para la muestras carbón/TiO₂ preparadas por ambos métodos. La Figura 5. 11 muestra la comparativa de los resultados obtenidos para la degradación fotocatalítica de formaldehído de las series CxI3 y CxM2.

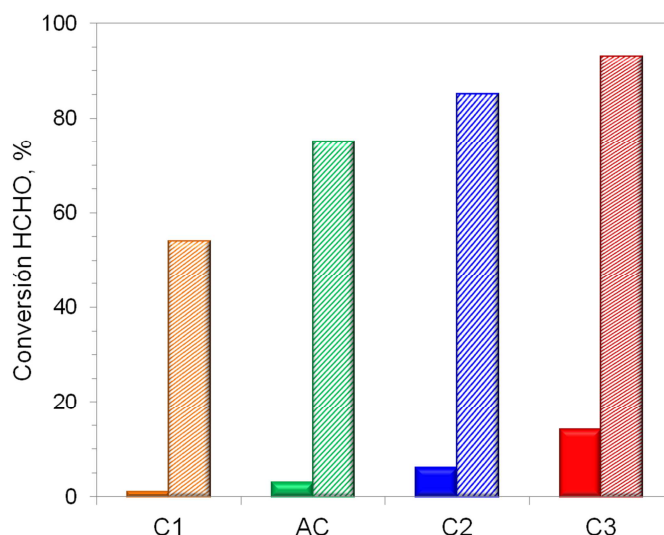


Figura 5. 11. Conversión de formaldehído para los híbridos carbón/TiO₂ preparados por: ■ impregnación húmeda incipiente y ▨ mezcla mecánica. Condiciones de operación: caudal total $F = 700 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de formaldehído $[\text{HCHO}] = 15 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $t_r = 0,55 \text{ s}$.

Las muestras preparadas por impregnación húmeda incipiente presentan una baja actividad fotocatalítica con valores inferiores al 20 %. La muestra C3I3 es la que presenta mayor valor de conversión de HCHO en torno al 16 %, mientras que en el resto de los materiales la conversión está por debajo del 10 % (C1I3, ACI3 y C2I3). Sin embargo, la actividad obtenida con las muestras preparadas por mezcla mecánica es claramente superior obteniendo conversiones de formaldehído del 65 % para C1M2 y del 90 % para ACM2, C2M2 y C3M2 aproximadamente. Los resultados indican una clara mejora en todas las muestras cuando los híbridos se preparan por el método de mezcla mecánica en comparación con la serie preparada por impregnación húmeda incipiente. En las muestras preparadas con AC, C2 y C3 se obtiene una mejora de conversión aproximadamente del 80 % mientras que la muestra preparada con C1 la mejora es del 60 %.

Para poder explicar la diferencia en las propiedades fotocatalíticas en función del método de preparación utilizado, se ha procedido a realizar un estudio más detallado de las propiedades físico-químicas de las muestras CxM2 y CxI3. Para realizar este estudio, se ha seleccionado el carbón C3 ya que es el carbón que mayor actividad fotocatalítica ha mostrado según los resultados indicados en la Figura 5. 11.

En la Figura 5. 12 se muestran los resultados de XRD para las muestras C3I3, C3M2. Además se han incluido los óxidos de titanio de referencia para facilitar la interpretación de los resultados.

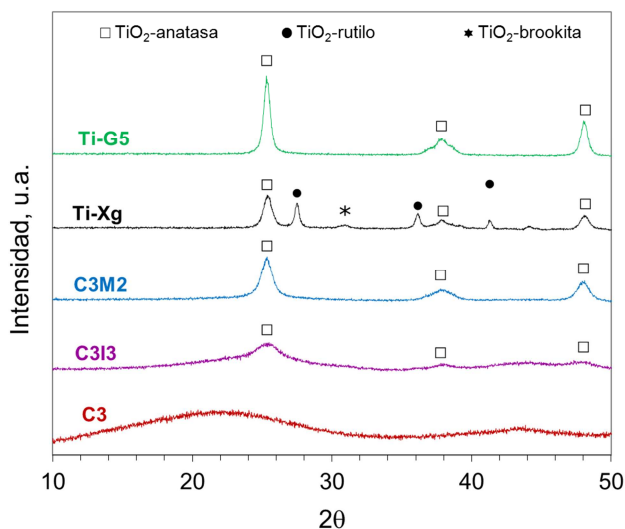


Figura 5. 12. Difractogramas de rayos X de las muestras carbón/TiO₂ preparadas por el método de impregnación húmeda incipiente, por mezcla mecánica, el TiO₂ y el carbón de referencia.

Como se ha comentado anteriormente, el patrón de rayos X del xerogel de TiO₂ muestra la presencia de TiO₂-anatasa (JCPDS 21-1272) con planos de difracción característicos (1 0 1) (0 0 4) (2 0 0), de TiO₂-rutilo (JCPDS 21-1276) con planos (1 1 0) (1 0 1) y una pequeña

contribución de TiO₂-brookita (JCPDS 29-1360) con el plano (1 2 1) [35, 36]. Sin embargo, en los híbridos carbón/TiO₂ preparados mediante este método sólo se detecta la fase de TiO₂-anatasa en el patrón de difracción de rayos X. El pico correspondiente a TiO₂-anatasa (1 0 1) de estas muestras se superpone con el correspondiente a las estructuras del carbón del tipo grafito dificultando el cálculo del tamaño medio de cristal de esta fase cristalina. Además, el análisis de XRD para los materiales híbridos preparados por el método de impregnación húmeda incipiente no presentan los picos característicos de las fases cristalinas de TiO₂-rutilo o TiO₂-brookita. Asimismo, se aprecia una disminución significativa en la intensidad del patrón de rayos X del carbón al incorporarse el TiO₂. Del mismo modo que en el caso de las zeolitas, esta menor intensidad se ha atribuido a un efecto de dilución [60]. Resultados similares se han obtenido con las muestras de las preparadas con los carbones C1, C2 y AC. Otros autores también han observado que la matriz del carbón no sólo actúa como soporte para la deposición del TiO₂, sino que también contrarresta el crecimiento de las partículas de TiO₂ y la transformación de fase TiO₂-anatasa a TiO₂-rutilo [37].

Tal y como se explicó en el Capítulo 3 de esta memoria, el titanio comercial utilizado para la síntesis de estas muestras está compuesto únicamente por la fase cristalina TiO₂-anatasa. Las muestras carbón/TiO₂ preparadas por mezcla mecánica, obtienen un patrón de difracción de rayos X propio del TiO₂ comercial, detectándose en todas las muestras preparadas de esta serie los picos correspondientes a las fases cristalinas TiO₂-anatasa con una buena definición. De acuerdo con la ecuación de Scherrer, se ha calculado la anchura a mitad de pico seleccionando el pico más intenso del difractograma correspondiente al plano de reflexión (1 0 1) y se ha obtenido el tamaño medio del cristal de la fase cristalina TiO₂-anatasa para los híbridos CxM2. Todas las muestras de esta serie presentan un valor medio de tamaño de cristal TiO₂-anatasa similar, en torno a 10 nm igual al del titanio comercial. Este valor es ligeramente inferior al obtenido con las zeolitas (15 nm), lo que podría estar relacionado con la menor temperatura de tratamiento de los fotocatalizadores carbón/TiO₂ (350 °C vs 500 °C). Es indudable que el contenido en TiO₂ tiene un efecto significativo en la actividad fotocatalítica; sin embargo los sistemas ZxI3 preparados por este método presentaron una alta eficiencia en la degradación de los contaminantes objeto de estudio.

Con el objetivo de profundizar en el comportamiento de estos sistemas e interpretar las diferencias observadas respecto al método de preparación, se ha analizado la dispersión del TiO₂ sobre la superficie del carbón analizando las muestras por microscopía electrónica. En la Figura 5. 13 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía SEM para las muestras C3 preparadas por los dos métodos.

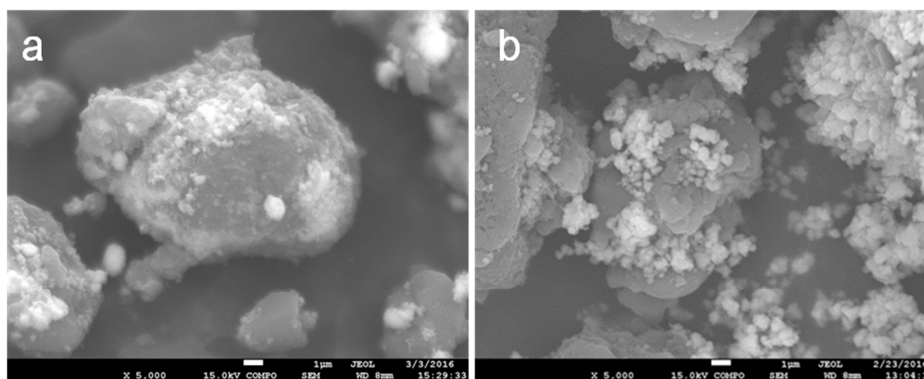


Figura 5. 13. Micrografías SEM de las muestras: (a) C3I3 y (b) C3M2.

En todas las imágenes se distingue perfectamente la agrupación de las partículas de óxido de titanio con un color blanco formando aglomerados de distinto tamaño, dispersas sobre la superficie de los distintos carbones que aparecen en la micrografía con color grisáceo. En la muestra C3I3, las partículas de TiO₂ parecen concentrarse en determinadas zonas de las partículas del carbón. Sin embargo en la muestra C3M2 las nanopartículas de titanio se dispersan de manera más uniforme sobre las partículas de carbón cubriendo gran parte de la superficie del adsorbente. Así, mediante el análisis de microscopía electrónica se pudo deducir que la muestra C3M2 obtiene una dispersión más homogénea del TiO₂ respecto a la muestra C3I3.

Con el objeto de determinar la interacción entre las nanopartículas de TiO₂ preparado a partir del sol de TiO₂ y el carbón, se ha realizado un estudio de migración electroforética determinando las curvas de potencial zeta en función del pH (Figura 5. 14).

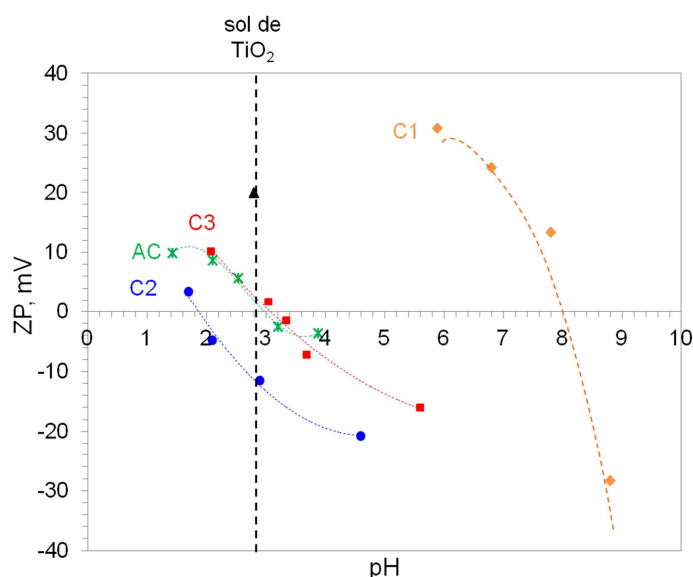


Figura 5. 14. Variación del potencial zeta con el pH para los carbones comerciales y el TiO₂ sol gel.

Como se aprecia en la figura, el carbón C1, tiene un punto isoeléctrico a pH = 8. Por tanto, la carga neta superficial del C1 y las nanopartículas de TiO₂ al pH de la impregnación es positiva, estableciéndose fuerzas de repulsión entre ellos, justificando en cierto modo la escasa actividad fotocatalítica de este material. Para explicar este efecto, se ha analizado la dispersión de las nanopartículas de TiO₂ sobre el carbón C1.

La Figura 5. 15 muestra una micrografía de la muestra C1I3. En esta imagen se puede apreciar la estructura típica de este carbón descrita en los apartados anteriores. Además, aparecen algunas partículas con diferente contraste que dan la impresión de que pudieran corresponder al TiO₂ incorporado. Sin embargo, tras varios análisis mediante EDX en estas zonas, indican que no están asociadas a partículas de TiO₂. En ninguna de las micrografías recogidas se ha detectado la presencia de TiO₂. Por tanto, este método no está recomendado para la preparación de sistemas bifuncionales GMC y nanopartículas de TiO₂.

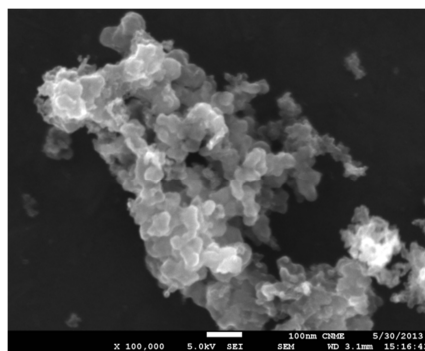


Figura 5. 15. Micrografías SEM de la muestra C1I3.

Por otro lado, en la Figura 5. 14 se observa que en el caso del C2 la carga superficial sería contraria a la del TiO₂, por lo que se deberían establecer fuerzas de atracción entre ambos materiales. Sin embargo, esto no se refleja en un aumento de la conversión de HCHO, por lo que otros fenómenos deben estar influyendo en la distribución de las nanopartículas de TiO₂ en la superficie del carbón. Finalmente el AC y C3 presentan el IEP cercano al pH en el que se realiza la impregnación.

Se ha analizado la influencia de la incorporación de TiO₂ en la absorción UV-Vis de las muestras carbón/TiO₂ preparadas por los diferentes métodos mediante espectroscopia de reflectancia difusa. Todas las muestras CxI3 presentan una absorbancia muy elevada en el rango 300-800 nm, similar a la obtenida con los carbones. Estos resultados son consecuencia del alto porcentaje en peso de carbón en el sistema híbrido. Así, la incorporación de un 8 % de nanopartículas de TiO₂ en los diferentes carbones, no muestra una variación significativa en el espectro de absorción UV-Vis respecto a los carbones individuales. La Figura 5. 16 muestra los espectros de reflectancia difusa de las muestras CxM2 junto con el TiO₂ de referencia, representados de acuerdo con la función K-M. En este caso si se observan variaciones en los espectros de absorción respecto a los carbones de referencia.

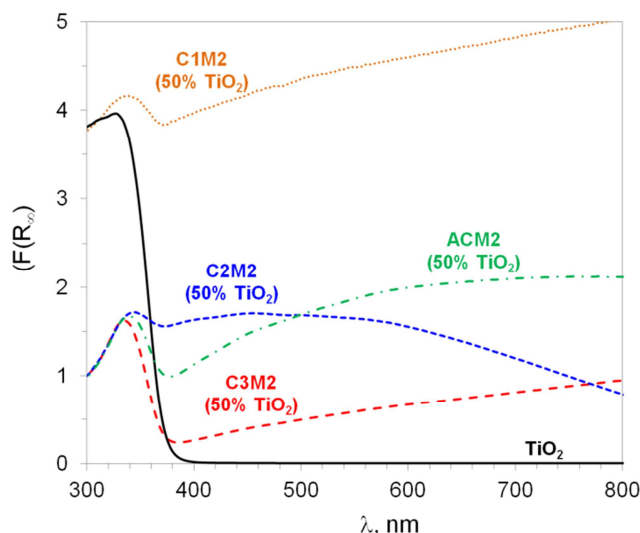


Figura 5. 16. Función de Kubelka-Munk frente a longitud de onda para las muestras CxM2 y el Ti-G5 de referencia.

La absorción en el espectro UV-Vis de los carbones/TiO₂ preparados mediante mezcla mecánica, muestra diferencias notables dependiendo del tipo de carbón utilizado en la preparación. La principal diferencia radica en la mayor definición de la de la banda situada entre 300-400 nm asociada al TiO₂. Así, la muestra C1M2 a pesar de tener un 50 % en peso de TiO₂ tiene una elevada absorción a lo largo de toda la región del espectro. Por otro lado, las muestras C2M2 y ACM2 también absorben en el rango de 300-800 nm pero en menor proporción que la muestra C1M2. Por último, la muestra C3M2 es la que menos absorción obtiene de la serie ligeramente superior al TiO₂. No ha sido posible calcular la energía de *band gap* para estas muestras, debido a la elevada absorción de radiación de los carbones objeto de estudio. Por tanto, la incorporación de TiO₂ en los carbones tiene una influencia en la absorción UV-Vis dependiendo del tipo de carbón. Así, al incorporar un 50 % en peso de TiO₂ en el C1 no muestra variación en los espectros de absorción UV-Vis, mientras que en el caso de C2, AC y C3, la absorción en este rango disminuye considerablemente respecto al carbón con el que se han preparado.

Respecto a las propiedades texturales de las muestras carbón/TiO₂ preparadas con el carbón C3, difieren en función del método de preparación utilizado (Tabla 5. 2). Así, la muestra C3M2 posee una menor área superficial que la muestra C3I3 (350 vs 470 m² g⁻¹), un mayor volumen total de poro (0,40 vs 0,30 m³ g⁻¹), menor volumen de microporo (0,09 vs 0,16 m³ g⁻¹) y mayor volumen de mesoporos (0,30 y 0,15 m³ g⁻¹). Además, presentan un área externa similar (156 vs 165 m² g⁻¹) y menor área microporosa (196 vs 406 m² g⁻¹). Con estos datos, se puede deducir que ambas muestras presentan una elevada área superficial, y que la diferencia principal entre estos fotocatalizadores es el volumen de micro-mesoporos y el área microporosa y externa.

Finalmente, se ha evaluado la capacidad de adsorción de HCHO y C₂HCl₃ de los sistemas bifuncionales carbón/TiO₂ preparados por los dos métodos. En la Tabla 5. 2 se muestran los resultados obtenidos. Como se lleva observando a lo largo de esta memoria, la

adsorción de formaldehído, está dominada por el TiO₂ con valores de adsorción muy superiores para el semiconductor respecto a los materiales adsorbentes. Así, todas las mezclas carbón/TiO₂, son capaces de adsorber mayor cantidad de HCHO que los carbones de referencia. A pesar de la baja capacidad de adsorción de formaldehído de los fotocatalizadores CxI3, se puede observar la siguiente secuencia de adsorción C1I3 < C2I3 < ACI3 < C3I3. En las muestras CxM2, la adsorción es superior a las muestras CxI3 debido al mayor contenido en TiO₂. La alta capacidad de adsorción de HCHO del TiO₂ hace que la muestra C3M2 con un alto porcentaje en semiconductor mejore notablemente la adsorción hacia este compuesto, mientras que la muestra C3I3 tiene una baja capacidad de adsorción. La adsorción de HCHO de las muestras CxM2 sigue el siguiente orden: C1M2 < C2M2 < C3M2 < ACM2. Los valores obtenidos con los sistemas carbón/TiO₂ preparados por impregnación húmeda incipiente son muy inferiores a los detectados para los sistemas zeolita/TiO₂ sintetizados por este mismo método. Sin embargo, los híbridos carbón/TiO₂ preparados por mezcla mecánica adsorben mayor cantidad de HCHO que sus análogos basados en zeolitas.

Por otro lado, la adsorción de C₂HCl₃ del óxido de titanio aumenta cuando se incorpora el carbón al semiconductor. Las muestras preparadas con el carbón C1 tienen muy baja capacidad de adsorción, que como ya se ha explicado anteriormente está asociado al bajo área BET de estas muestras. La muestra C2I3 tiene una capacidad de adsorción de tricloroetileno cercana a los 200 μmol g⁻¹_{catal.}, seguida de la muestra ACI3 con aproximadamente 450 μmol g⁻¹_{catal.} y finalmente la muestra C3I3 adsorbe casi 600 μmol g⁻¹_{catal.} del compuesto organoclorado. Asimismo, las muestras carbón/TiO₂ preparadas por mezcla mecánica, siguen la misma secuencia en la adsorción de C₂HCl₃ aunque con valores inferiores a las muestras CxI3. Se ha calculado la relación entre área microporosa y área externa para los sistemas C3M2 y C3I3 y se ha obtenido una relación de 1,3 y 2,5 respectivamente. Estos valores indican que una mayor relación entre el área microporosa y área externa mejora la capacidad de adsorción del compuesto organoclorado. Si se comparan los resultados de adsorción de C₂HCl₃ obtenidos con los sistemas carbón/TiO₂ preparados con los carbones C3 y AC respecto a los obtenidos con las zeolita/TiO₂, son superiores para los carbones existiendo una diferencia entre 100 y 400 μmol g⁻¹.

Por tanto, las muestras CxI3 están compuestas principalmente por la fase cristalina TiO₂ anatasa y tienen una dispersión no uniforme de nanopartículas de TiO₂ sobre el carbón, debido a la baja interacción entre ambos materiales asociada a la repulsión entre cargas superficiales. Las muestras CxM2 están compuestas por la fase cristalina TiO₂-anatasa con un tamaño medio de cristal alrededor de 10 nm similar al del Ti-G5 y con una dispersión homogénea del TiO₂ sobre el carbón. Además, la absorción en el rango UV-Vis de las muestras preparadas por impregnación húmeda incipiente se mantiene prácticamente igual que en los carbones mientras que en las muestras preparadas por mezcla mecánica se observa una disminución en la absorción UV-Vis respecto a los carbones. La incorporación de un 8 % de nanopartículas de TiO₂, no modifica significativamente las propiedades texturales de los fotocatalizadores. Sin embargo, cuando se incorpora un 50 % en peso de TiO₂ comercial se reduce la porosidad de

los carbones, aunque se mantiene una elevada área BET y unas propiedades texturales que combinan las características de ambos materiales. Respecto a la capacidad de adsorción de HCHO es muy baja para los fotocatalizadores de la serie CxI3 y aumenta notablemente en los híbridos CxM2 asociado al mayor contenido en TiO₂. Por otro lado, la adsorción de C₂HCl₃ es similar a la obtenida para los carbones en el caso de CxI3 y se observa una disminución en el caso de las CxM2, que se ha relacionado con el área microporosa y externa de los fotocatalizadores.

La baja conversión obtenida para las muestras preparadas por impregnación húmeda incipiente podría ser el resultado de varios fenómenos. Por un lado, una fracción de nanopartículas de TiO₂ de tamaño medio de 5 nm podría introducirse en el interior de los poros del carbón y por lo tanto el TiO₂ no podría ser excitado por la radiación UV-A para iniciar la reacción de fotocatalítica. Teniendo en cuenta que el carbón C3 tiene un área microporosa de 599 m² g⁻¹ y que la muestra C3I3 está compuesta por un 92 % de C3, debería de tener un área microporosa de 551 m² g⁻¹. Sin embargo, solo presenta un valor de 406 m² g⁻¹ sensiblemente inferior al esperado. En el caso del resto de carbones el área microporosa también se reduce respecto al teórico. El valor experimental indica que una porción de las nanopartículas de TiO₂ se introduce en parte de los microporos del carbón. Por lo tanto, el TiO₂ podría estar introduciéndose en el interior de la estructura micro-mesoporosa del carbón, reduciendo así la capacidad de adsorción del contaminante y la excitación del TiO₂.

La Figura 5. 17 muestra un esquema de la posible distribución de las partículas de óxido de titanio en función del método de preparación utilizado.

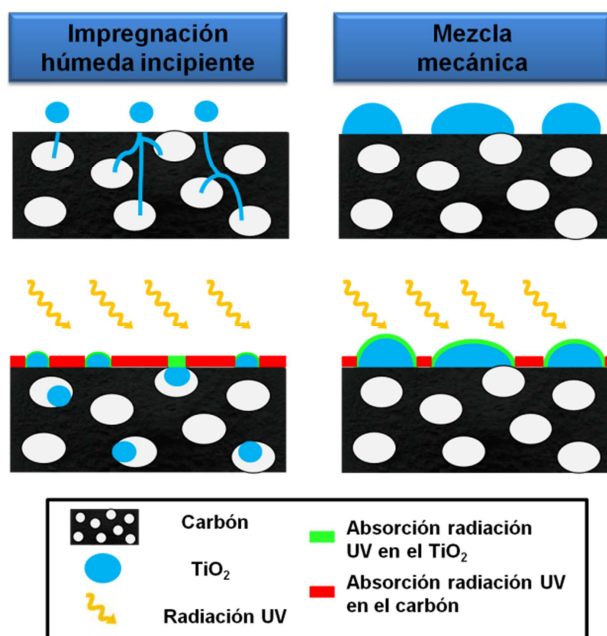


Figura 5. 17. Esquema de la distribución de partículas para la serie CxI3 y CxM2 preparadas por impregnación húmeda incipiente (izquierda) y mezcla mecánica (derecha).

En la parte superior del esquema, se ha representado el carbón con su correspondiente porosidad y la incorporación del TiO₂ en función del método. En la parte inferior, aparece representado como se distribuyen las nanopartículas de TiO₂ dependiendo del método de preparación utilizado. Así, en el caso de impregnación húmeda incipiente una porción de las nanopartículas de TiO₂ se introducen en el interior de los poros, mientras que en el método de mezcla mecánica, se forman agregados de TiO₂ de mayor tamaño que quedan en la superficie del carbón.

Otro posible fenómeno que podría estar ocurriendo se fundamenta en la alta capacidad de absorción de la radiación UV-Vis del carbón. Los espectros de absorción UV-Vis de las muestras carbón/TiO₂ preparados por impregnación húmeda incipiente muestran una alta absorción de radiación UV-Vis a lo largo del espectro. Este hecho podría hacer que los fotones fueran absorbidos por el carbón en lugar de por las nanopartículas de óxido de titanio. De esta manera, habría menos fotones disponibles para iniciar el proceso fotocatalítico. Los resultados obtenidos son contradictorios con los publicados en la bibliografía.

Los resultados obtenidos con los fotocatalizadores CxI3 contrastan con los obtenidos con las zeolitas, ya que como se ha explicado en el Capítulo 3, cuando las zeolitas se combinan con nanopartículas de sol de TiO₂, se consigue una buena interacción entre ambos materiales que mejoran las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ de referencia y de los sistemas zeolita/TiO₂ preparados por mezcla mecánica.

Entre los métodos más utilizados en la bibliografía, se encuentran el método de impregnación húmeda incipiente con distintos precursores, la síntesis hidrotermal, deposición física o química por vapor y deposición electroforética [38-41]. Todos ellos, incluyen procesos de síntesis que requieren sistemas experimentales especiales y son procesos complejos para poder ser desarrollarlos a escala industrial. El proceso de mezcla mecánica es un método sencillo, económico y fácilmente escalable que permite la preparación de híbridos carbón/TiO₂ 1:1 con elevada actividad fotocatalítica asociada a las propiedades texturales, con una alta relación entre área microporosa y externa, a la presencia de cristales de TiO₂-anatasa dispersado sobre el carbón de manera uniforme y a una alta absorción en el rango UV-Vis [42]. Por lo tanto, el método de mezcla mecánica es una alternativa interesante para la preparación de sistemas bifuncionales carbón/TiO₂, por su simplicidad y las altas eficiencias fotocatalíticas obtenidas.

5.2.2 Influencia de la naturaleza del carbón en la actividad fotocatalítica

Una vez seleccionado el método de preparación, se ha estudiado el comportamiento fotocatalítico de los sistemas CxM2 en la degradación de los dos contaminantes modelos: HCHO y C₂HCl₃. Los experimentos se llevaron a cabo bajo diferentes condiciones, modificando el caudal entre 300-1.100 mL min⁻¹, lo que corresponde a un tiempo de residencia entre 0,35-1,29 s, manteniendo constante la concentración de contaminante y la masa de fotocatalizador.

5.2.2.1 Degradación fotocatalítica de formaldehído

En primer lugar se ha profundizado en la influencia de la naturaleza del carbón en la velocidad de reacción para la degradación de formaldehído. Para un análisis más preciso de los resultados se ha tenido en cuenta la masa total de TiO₂ en cada ensayo. En la Figura 5. 18 se ha representado la variación de la cantidad de contaminante degradado con el caudal para las muestras CxM2 variando el caudal entre 500 y 900 mL min⁻¹.

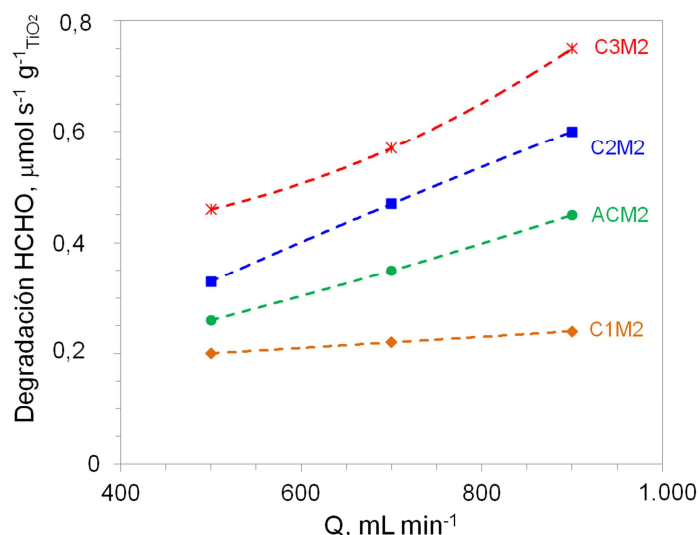


Figura 5. 18. Degradación fotocatalítica de formaldehído de las muestras carbón/TiO₂ preparadas por mezcla mecánica con un 50 % peso de TiO₂. Condiciones de operación: concentración de formaldehído [HCHO] = 15 ppm y tiempo de residencia $t_r = 0,77-0,43$ s.

En la gráfica se puede observar la variación de la velocidad de degradación de formaldehído en función del carbón utilizado. Los fotocatalizadores ACM2, C2M2 y C3M2, incrementan la velocidad de reacción conforme aumenta el caudal. Sin embargo, en la muestra C1M2 no se observa apenas influencia con la variación del caudal. Así, el sistema bifuncional C1M2, es el material que menor velocidad de degradación de HCHO muestra, seguido del ACM2, C2M2 y finalmente, el fotocatalizador que mayor eficiencia fotocatalítica presenta es el C3M2. En términos de conversión la muestra C1M2 alcanza un 80 % de conversión de HCHO a un caudal de 500 mL min⁻¹, mientras que el C3M2, logra casi un 100 %. Como se ha explicado anteriormente, el carbón utilizado para la síntesis de la muestra C1M2, presenta una baja área BET, un alto grado de grafitización y una baja capacidad de adsorción del aldehído, lo que explicaría la baja actividad de este material. A pesar de la elevada área superficial del carbón activado y de tener la mayor capacidad de adsorción de este compuesto, tanto la muestra C2M2 como C3M2 mejoran la eficiencia fotocatalítica del híbrido de referencia preparado con el carbón activado ACM2, en alrededor de un 10-20 % de conversión respectivamente. Además, si se comparan los resultados de los fotocatalizadores preparados con los carbones mesoporosos con distinto grado de hidrofilia, se observa una pequeña mejora

del carbón hidrófobo (C3M2) respecto al hidrófilo (C2M2), lo que en términos de conversión corresponde a un 10 %. Estos resultados indican que esta propiedad tiene cierta influencia en la reacción de fotooxidación de HCHO.

Por tanto, el fotocatalizador C3M2 es el que mejores resultados fotocatalíticos ha mostrado en la degradación fotocatalítica de HCHO. Además, la muestra C3M2 obtiene una mejora respecto al TiO₂ comercial, aumentando la conversión del formaldehído de un 85 % a un 95 % con un tiempo de residencia de 0,55 s. Estos resultados indican que ni las propiedades texturales, ni el grado de grafitización del carbón parecen tener una influencia clara en la actividad fotocatalítica. La relación entre el área microporosa y externa, que como se ha explicado anteriormente es un parámetro importante en la adsorción y difusión de las moléculas gaseosas en la estructura porosa del carbón, es de 1,26 para el fotocatalizador C3M2 e inferior a 0,6 para los fotocatalizadores preparados con los otros carbones. Esta relación podría ser uno de los factores que podría explicar la elevada actividad fotocatalítica de este sistema junto con la hidrofobia del carbón.

5.2.2.2 Degradación fotocatalítica de tricloroetileno

De forma complementaria, se ha evaluado la influencia de las propiedades del carbón en la degradación fotocatalítica de tricloroetileno con objeto de conocer las propiedades que favorecen la degradación fotocatalítica. Para ello, en la Figura 5. 19 se han representado los datos obtenidos de velocidad de degradación de C₂HCl₃, y las selectividades a CO₂ y COCl₂ a un caudal de 1.100 mL min⁻¹ para los sistemas bifuncionales preparados con los distintos carbones. Además se han incluido los datos del TiO₂ comercial como referencia.

Este experimento se ha llevado a cabo a distintos caudales entre 300-1.100 mL min⁻¹ y en todos se observa la misma tendencia. En línea de los resultados obtenidos anteriormente, el fotocatalizador C1M2 es el que menor velocidad de degradación fotocatalítica muestra con un valor en torno a 0,6 μmol s⁻¹ g⁻¹_{TiO₂} y una conversión en torno a 50 %, similar al del TiO₂ comercial. Los sistemas ACM2 y C2M2 muestran una velocidad de degradación similar (0,7-0,8 μmol s⁻¹ g⁻¹_{TiO₂}), que se corresponde con una conversión de C₂HCl₃ (53-58 %). Como se aprecia en la figura, la selectividad a COCl₂ es ligeramente inferior para los sistemas bifuncionales respecto al TiO₂ de referencia. Este dato revela, que los sistemas bifuncionales carbón/TiO₂ disminuyen la selectividad hacia productos de reacción no deseados y aumentan el porcentaje de mineralización. Por último, la muestra C3M2 es la que mayor eficiencia fotocatalítica presenta (0,85 μmol s⁻¹ g⁻¹_{TiO₂}), con un valor de conversión de tricloroetileno un 15 % superior al TiO₂. Además, de ser el sistema híbrido con mayor conversión de C₂HCl₃, es el que muestra una mayor formación de CO₂ acompañada de una menor formación de COCl₂. Por tanto, las características de este carbón hacen que sea el adsorbente más adecuado para combinarse con el titanio y formar un sistema bifuncional con propiedades óptimas para la fotodegradación de tricloroetileno.

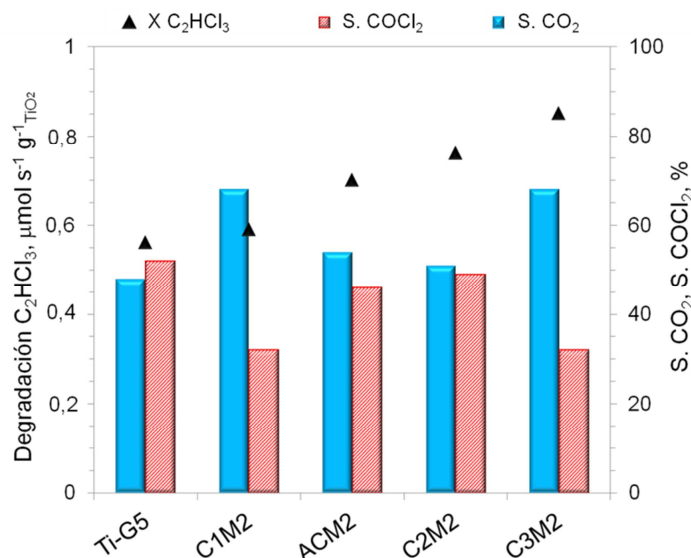


Figura 5. 19. Degradación fotocatalítica de tricloroetileno de las muestras carbón/TiO₂ preparadas por mezcla mecánica con un 50 % peso TiO₂ y el TiO₂ comercial de referencia. Condiciones de operación: caudal total $F = 1.100 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de tricloroetileno $[C_2HCl_3] = 25 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $tr = 0,35 \text{ s}$.

Se ha publicado en la bibliografía, que la fotooxidación inicial de C_2HCl_3 ocurre en la superficie de TiO₂ y produce únicamente CO y CO₂ en fase gaseosa. A medida que transcurre la reacción de fotooxidación, los centros activos sobre la superficie del TiO₂ quedan cubiertos con productos de reacción adsorbidos y entonces la vía de reacción dominante cambia de mecanismo, y empieza a producir varios productos clorados además de CO y CO₂ [43]. Cuando el carbón y TiO₂ coexisten en un mismo material, la adsorción del tricloroetileno y de los productos de fotooxidación sobre TiO₂ se reduce, mejorando la actividad fotocatalítica y disminuyendo la formación de especies organocloradas. La combinación de un carbón hidrófobo y un semiconductor puede generar nuevos centros de adsorción para favorecer la aproximación de moléculas contaminantes y reducir la concentración de posibles intermediarios de reacción [33]. Además, la elevada área superficial y la estructura micro y mesoporosa mejorará la capacidad de adsorción de las moléculas contaminantes y facilitarán la difusión de estas hacia el semiconductor a través del entramado poroso [44]. Otros estudios con fotocatalizadores de carbón activado y TiO₂, han demostrado que en la reacción de fotooxidación de 2-propanol el carbón activado adsorbía reversiblemente los intermediarios de reacción evitando la desactivación del TiO₂ [45]. Utilizando carbones combinados con TiO₂ se permitirá que la degradación de intermediarios de reacción o contaminantes secundarios tenga lugar in situ, mejorando aún más la eficacia del fotocatalizador [46]. Matos et al. también observaron una mejora en la actividad fotocatalítica del TiO₂ al combinarlo con un carbón activado hidrófobo en la degradación de fenol debido a la adsorción del contaminante en el carbón seguido de una transferencia al titanio fotoactivo a través de una interfase creada entre el carbón y el TiO₂ [47]. La capacidad de adsorción adecuada y una mejor distribución de las

nanopartículas de TiO₂ sobre el carbón son las principales razones para la alta actividad [48]. Además, un alto grafitización en muestras de TiO₂ y grafito mostró mayor actividad que cuando el semiconductor se combinó con carbón amorfo en la degradación de rodamina [49].

Estos resultados están en línea con los obtenidos para las zeolitas, donde la zeolita más hidrófoba obtiene la mejor eficiencia fotocatalítica. Así, se pone de manifiesto que el desarrollo de materiales hidrófobos es una variable importante y relevante a la hora de optimizar la actividad fotocatalítica y disminuir la formación de intermedios de reacción. Por consiguiente, siguiendo los resultados obtenidos en este estudio, para mejorar la actividad fotocatalítica en la reacción de degradación de tricloroetileno, es necesario que el fotocatalizador híbrido carbón/TiO₂ tenga una alta capacidad de adsorción del contaminante alta relación entre el área microporosa y externa, alta hidrofobia, cierto grado de grafitización y una buena dispersión del TiO₂ en la superficie del carbón.

Los resultados obtenidos en este estudio, permiten concluir que la naturaleza del contaminante a degradar tiene una fuerte influencia en los resultados de fotodegradación. Los resultados obtenidos con los sistemas bifuncionales carbón/TiO₂ para fotodegradar VOCs han mostrado una interacción entre ambos materiales mejorando la difusión del contaminante, que da como resultado una mejora en la actividad fotocatalítica. El carbón hidrófobo, con una estructura micro-mesoporosa definida, ha permitido mejorar las eficiencias fotocatalíticas.

5.3 CONSIDERACIONES SOBRE LA INTERACCIÓN ENTRE EL CARBÓN Y EL TiO₂

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con los sistemas fotocatalíticos bifuncionales basados en carbón y TiO₂, se han propuesto dos esquemas que podrían explicar los fenómenos que están teniendo lugar de acuerdo a la naturaleza de la molécula a tratar.

Por un lado, en la degradación fotocatalítica de formaldehído, los carbones tienen baja capacidad de adsorción del aldehído, independientemente de su naturaleza micro-mesoporosa. Así, el HCHO es adsorbido principalmente por el TiO₂ en los grupos hidroxilos de la superficie del semiconductor mediante puentes de hidrógeno [50]. Cuando el fotocatalizador se ilumina con radiación UV, el formaldehído es rápidamente convertido en especies formiatos y finalmente en CO₂. Este mecanismo se ha representado en la Figura 5. 20.

En la parte superior de la figura aparece representada la molécula de HCHO, el sistema bifuncional carbón/TiO₂ y se indican los lugares de adsorción del aldehído, que son principalmente los agregados de TiO₂. En la parte inferior se indica la adsorción del HCHO en el TiO₂ y el proceso fotocatalítico que da lugar a intermedios de reacción y finalmente a la completa mineralización. Estos resultados están en línea con los observados por otros autores, donde no se detectan subproductos de reacción en la degradación de este compuesto y la mineralización es completa [24].

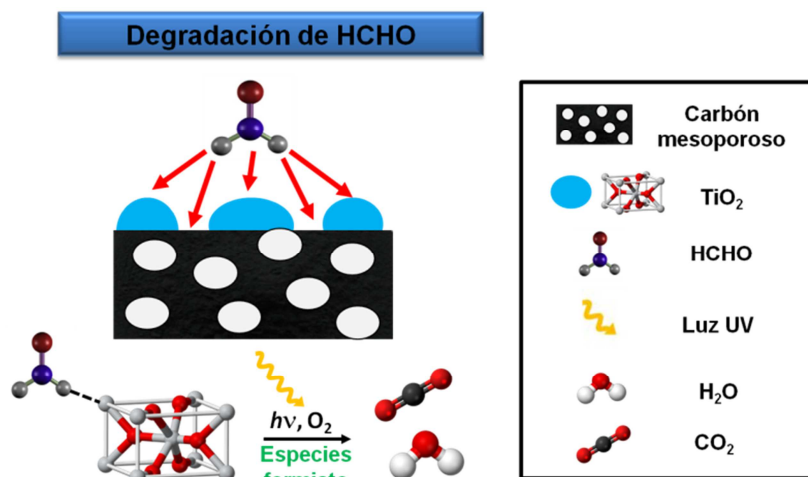


Figura 5. 20. Esquema propuesto para la degradación de formaldehído en los híbridos carbón/TiO₂.

Únicamente el carbón hidrófobo C3 favorece la reacción fotocatalítica de HCHO. En el caso del carbón hidrófobo, a pesar de su baja capacidad de adsorción de HCHO, mejora la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ comercial. Este dato indica, que cuando el TiO₂ se combina con el carbón C3, se mejora la reacción de fotooxidación por otros factores diferentes a la adsorción. Uno de las posibles explicaciones a estos resultados, sería que este carbón promoviera la deslocalización de la carga electrón-hueco que tiene lugar durante el proceso fotocatalítico. En la bibliografía se ha publicado el grafeno y los nanotubos de carbón estabilizan la separación de carga y reducen la recombinación electrón-hueco cuando se combinan con el TiO₂ [51, 52]. Los datos comerciales indican que la resistencia eléctrica sigue el orden: C3 (0,07 ohm m⁻¹) < C2 (56.500 ohm m⁻¹) < AC (137.500 ohm m⁻¹). En el caso del C1, como se ha explicado anteriormente, su baja interacción con el TiO₂ y sus propiedades texturales predominan sobre la alta conductividad no observándose una mejora en la fotoactividad. Para medir la conductividad en los *Starbons*, los carbones se situaron entre dos electrodos y emplearon un medidor de resistencia [53]. Los materiales que menor resistencia presentan, son los que tienen alta conductividad. Por tanto, el C3 presenta una conductividad muy alta y podría favorecer la separación electrón-hueco favoreciendo la eficiencia fotocatalítica.

En el caso de la degradación fotocatalítica de tricloroetileno con sistemas bifuncionales carbón/TiO₂, el esquema propuesto se ha representado en la Figura 5. 21.

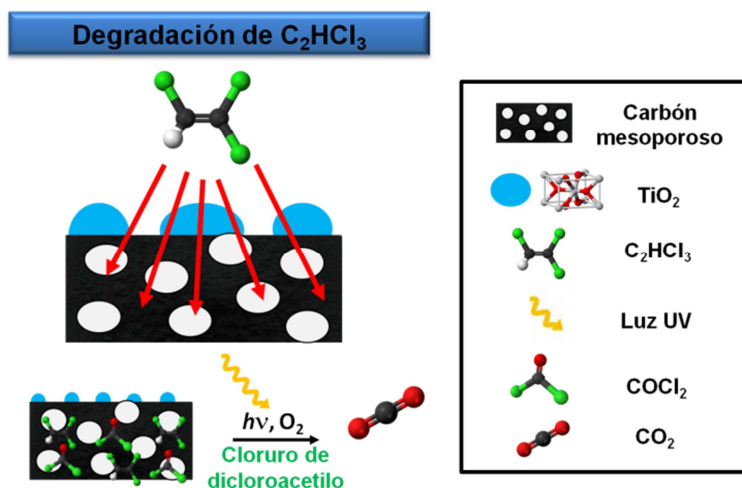


Figura 5. 21. Esquema propuesto para la degradación de tricloroetileno de los híbridos carbón/TiO₂.

La degradación fotocatalítica de tricloroetileno para los sistemas bifuncionales carbón/TiO₂, se puede describir a través de los siguientes pasos: primero la molécula organoclorada es adsorbida principalmente por el carbón, aumentando así la capacidad de adsorción del fotocatalizador y por consiguiente se obtiene una alta concentración del contaminante alrededor de los centros activos del TiO₂; después, se produce la difusión de las moléculas del carbón al TiO₂; finalmente, las moléculas son degradadas por el semiconductor. Además el carbón puede adsorber y retener algunos subproductos de reacción formados en la reacción fotocatalítica. De esta manera, el carbón tiene un efecto amortiguador impidiendo la saturación del TiO₂, disminuyendo la formación de subproductos y mejorando la velocidad de fotodegradación. Así, el proceso fotocatalítico transcurre de forma similar al descrito para las zeolitas, pero con un material con mayor capacidad de adsorción. El carbón hidrófobo C3 adsorbe 550 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{catal.}}$ mientras que la zeolita Z5 adsorbe 453 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{catal.}}$ de C₂HCl₃. Por otro lado, la presencia de mesoporos en este sistema podría favorecer la migración de especies adsorbidas del adsorbente al TiO₂ y viceversa. Asimismo, como se ha explicado en el caso del HCHO, se podría favorecer la separación electrón-hueco en el caso del C3. Finalmente, de manera similar que ocurría en las zeolitas, la hidrofobia del adsorbente parece tener influencia en la fotoactividad. Una adsorción moderada del contaminante que permita la difusión de la molécula gaseosa a los centros activos del TiO₂ mejora los resultados de actividad fotocatalítica.

En la bibliografía existen estudios que han analizado el efecto sinérgico del carbón y el TiO₂ en la degradación de fenol en agua en un reactor discontinuo. La mejora en la eficiencia fotocatalítica se ha atribuido a una mejora en la adsorción seguida de una transferencia del contaminante a la fase fotoactiva del titanio [48, 54, 55]. Sin embargo, estos estudios analizan la actividad en condiciones muy alejadas de la realidad y no estudian el efecto de las diferentes variables que pueden afectar a esa mejora en la fotoactividad, como se ha hecho a lo largo de este capítulo.

El uso de carbón combinado con TiO₂ creando una interfase común entre ambos materiales promueve el proceso fotocatalítico debido a un efecto sinérgico. El efecto sinérgico puede explicarse como una adsorción mejorada del contaminante diana sobre el carbón, seguido de una transferencia a través de la interfase a la fase fotoactiva del TiO₂. De esta forma se promueve la difusión de los contaminantes a los sitios activos del titanio donde entraran en contacto con los radicales hidroxilos para un proceso de fotodegradación eficaz [58]. Los carbones además pueden generar nuevos centros de adsorción para favorecer la aproximación de las moléculas contaminantes al TiO₂ y favorecer la separación de cargas durante el proceso fotocatalítico. Por tanto, utilizando híbridos carbón/TiO₂, se favorece la eficiencia fotocatalítica permitiendo que de manera gradual una cantidad de contaminante entre en contacto con el TiO₂ mediante la adsorción-difusión del carbón. Los resultados obtenidos en este estudio, han confirmado la existencia de un efecto sinérgico entre el carbón y el TiO₂ que favorece las propiedades fotocatalíticas del semiconductor en la fotodegradación de contaminantes de distinta naturaleza y que depende en gran medida de la naturaleza del carbón.

5.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] N.J. Atkin, R.M. Abeysekera, S.L. Cheng, A.W. Robards, *Carbohydr. Polym.* 36 (1998) 173-192.
- [2] K. Shamaï, E. Shimoni, H. Bianco-Peled, *Biomacromolecules* 5 (2004) 219-223.
- [3] V. Budarin, J.H. Clark, J.J.E. Hardy, R. Luque, K. Milkowski, S.J. Tavener, A.J. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 3782-3786.
- [4] M. Zhao, B. Li, J.-X. Cai, C. Liu, K.G. McAdam, K. Zhang, *Fuel Process. Technol.* 153 (2016) 43-49.
- [5] G.F. Leal, L.A. Ramos, D.H. Barrett, A.A.S. Curvelo, C.B. Rodella, *Thermochim. Acta* 616 (2015) 9-13.
- [6] S. Kudo, Z. Zhou, K. Yamasaki, K. Norinaga, J.-i. Hayashi, *Catalysts* 3 (2013) 757.
- [7] A.R. Kumarasinghe, L. Samaranayake, F. Bondino, E. Magnano, N. Kottegoda, E. Carlino, U.N. Ratnayake, A.A.P. de Alwis, V. Karunaratne, G.A.J. Amaratunga, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 9507-9519.
- [8] H.H. Perkampus, H.C. Grinter, T.L. Threlfall, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Alemania, 2013.
- [9] S. Saxena, T.A. Tyson, S. Shukla, E. Negusse, H. Chen, J. Bai, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 013104.
- [10] A.A. Amer, S.M. Reda, M.A. Mousa, M.M. Mohamed, *RSC Advances* 7 (2017) 826-839.
- [11] J.C. Colmenares, P. Lisowski, D. Lomot, *RSC Advances* 3 (2013) 20186-20192.
- [12] C.A. Landis, *Contrib. Mineral. Petrol.* 30 (1971) 34-45.
- [13] D. Reznik, C.H. Olk, D.A. Neumann, J.R.D. Copley, *Phys Rev B* 52 (1995) 116-124.
- [14] J. Zhao, L. Yang, F. Li, R. Yu, C. Jin, *Carbon* 47 (2009) 744-751.
- [15] H. Marsh, F.R. Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier Science, Amsterdam, Países Bajos, 2006.
- [16] A. Dandekar, R.T.K. Baker, M.A. Vannice, *Carbon* 36 (1998) 1821-1831.
- [17] H. Kobayashi, H. Matsushashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2366-2368.
- [18] R.F. Egerton, *Rep Prog Phys* 72 (2009) 016502-016525.
- [19] H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Alemania, 1980, pp. 116-171.
- [20] N. Bernier, F. Bocquet, A. Allouche, W. Saikaly, C. Brosset, J. Thibault, A. Charaï, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 164 (2008) 34-43.
- [21] J. Yuan, L.M. Brown, *Micron* 31 (2000) 515-525.
- [22] R. Förch, A. Tobias, A. Jenkins, *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Weinheim, Alemania, 2009.
- [23] J.M. Martín Martínez, *Adsorción física de gases y vapores por carbones*, Publicaciones de la Universidad de Alicante, Alicante, España, 1990.

- [24] P.S. Shuttleworth, V. Budarin, R.J. White, V.M. Gun'ko, R. Luque, J.H. Clark, *Chem-Eur J* 19 (2013) 9351-9357.
- [25] Z. Ryu, J. Zheng, M. Wang, B. Zhang, *Carbon* 37 (1999) 1257-1264.
- [26] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Elsevier Science, Amsterdam, Países Bajos, 2013.
- [27] J. Choma, J. Górka, M. Jaroniec, *Microporous Mesoporous Mater.* 112 (2008) 573-579.
- [28] A. Allwar, A. Noor, M. Nawi, *J Phys Sci* 19 (2008) 93-104.
- [29] L. Yuanwei, D. W., M. Chongfang, Y. Hongchang, *Build. Environ.* 45 (2010) 615-621.
- [30] I. Jansson, S. Suárez, F.J. García-García, B. Sánchez, *Appl. Catal. B* 178 (2015) 100-107.
- [31] J. Rodríguez-Mirasol, J. Bedia, T. Cordero, J.J. Rodríguez, *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 3113-3135.
- [32] M.-C. Huang, C.-H. Chou, H. Teng, *AIChE J.* 48 (2002) 1804-1810.
- [33] T. Karanfil, S.A. Dastgheib, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5834-5841.
- [34] J. Farrell, B. Hauck, M. Jones, *Environ. Toxicol. Chem.* 18 (1999) 1637-1642.
- [35] N. Miranda-García, S. Suárez, B. Sánchez, J.M. Coronado, S. Malato, M.I. Maldonado, *Appl. Catal. B* 103 (2011) 294-301.
- [36] Q. Zhang, R. Li, Z. Li, A. Li, S. Wang, Z. Liang, S. Liao, C. Li, *J. Catal.* 337 (2016) 36-44.
- [37] A.D. Paola, E. García-López, G. Marci, L. Palmisano, *J. Hazard. Mater.* 211-212 (2012) 3-29.
- [38] U.G. Akpan, B.H. Hameed, *Appl. Catal. A* 375 (2010) 1-11.
- [39] J. Sun, M. Iwasa, L. Gao, Q. Zhang, *Carbon* 42 (2004) 895-899.
- [40] J. Cho, S. Schaab, J.A. Roether, A.R. Boccaccini, *J Nanopart Res* 10 (2008) 99-105.
- [41] Y. Ou, J. Lin, S. Fang, D. Liao, *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 199-203.
- [42] R. Leary, A. Westwood, *Carbon* 49 (2011) 741-772.
- [43] M.D. Driessen, T.M. Miller, V.H. Grassian, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 131 (1998) 149-156.
- [44] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa, M. Takemori, *Langmuir* 23 (2007) 3095-3102.
- [45] J. Matos, E. García-López, L. Palmisano, A. García, G. Marci, *Appl. Catal. B* 99 (2010) 170-180.
- [46] G. Li Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J.G. Collin, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 209-219.
- [47] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, *J. Catal.* 200 (2001) 10-20.
- [48] S.X. Liu, X.Y. Chen, X. Chen, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 257-263.
- [49] Z. Lei, Y. Xiao, L. Dang, W. You, G. Hu, J. Zhang, *Chem. Mater.* 19 (2007) 477-484.
- [50] C.H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu, J.H. Xu, *Appl. Catal. B* 54 (2004) 41-50.
- [51] Y. Zhang, J. Xu, Z. Sun, C. Li, C. Pan, *Prog. Nat. Sci.* 21 (2011) 467-471.
- [52] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R.M. Lueptow, K.A. Gray, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4952-4957.

- [53] R. Luque, J. Duncan, V. Budarin, J.C. Hanley, K. Milkowski, R.J. White, Carbonaceous Materials, U.S Patent, 26-03-2009.
- [54] J. Matos, J. Laine, J.M. Herrmann, Appl. Catal. B 18 (1998) 281-291.
- [55] L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 5254-5258.

**CAPÍTULO 6. ANÁLISIS COMPARATIVO DE LOS
FOTOCATALIZADORES HÍBRIDOS
SELECCIONADOS**

Para finalizar, en este capítulo se ha realizado un análisis comparativo de los fotocatalizadores zeolita/TiO₂ y carbón/TiO₂ más activos de cada serie, de acuerdo a los resultados obtenidos en los capítulos anteriores. En primer lugar, se ha evaluado la estabilidad fotocatalítica de estos sistemas con el tiempo de reacción. Para realizar este estudio se ha seleccionado la reacción de oxidación de tricloroetileno debido a la formación de subproductos de reacción diferentes al CO₂ que podrían influir en las propiedades fotocatalíticas a largo plazo. Después, se ha analizado el efecto de la humedad relativa. A continuación, se han comparado los resultados de actividad fotocatalítica para la degradación de HCHO y C₂HCl₃, de los sistemas híbridos seleccionados y el fotocatalizador de referencia sepiolita/TiO₂. Finalmente, se han estimado las condiciones de operación necesarias a escala demostración, analizando la variación de la conversión frente a la relación entre el peso del fotocatalizador y el caudal. Fruto de este estudio se ha planteado la cantidad de fotocatalizador necesaria para el diseño de un reactor fotocatalítico para el tratamiento de formaldehído en aire interior mediante un sistema de aire acondicionado. En el caso de tricloroetileno, se han propuesto diferentes posibilidades para el tratamiento de compuestos organoclorados, en una planta de producción de caucho. En la siguiente tabla se resume la composición junto con las propiedades texturales de los sistemas híbridos seleccionados.

Tabla 6. 1. Resumen de las características y propiedades texturales de los fotocatalizadores híbridos adsorbente/semiconductor seleccionados y los materiales de referencia.

Muestra	Adsorbente	TiO ₂ %	Área BET m ² g ⁻¹	V _p			Tamaño de poro		Adsorción	
				V _T	micro cm ³ g ⁻¹	meso	micro nm	meso	HCHO μmol g ⁻¹ catal.	C ₂ HCl ₃
Z5I3	ZSM-5 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 280	8	338	0,24	0,15	0,09	0,5	7	322	271
C3M2	Starbon- 800	50	352	0,32	0,09	0,28	0,5-1,6	13	710	495
Ti-G5	TiO ₂	100	152	0,39	-	0,26	-	7/13	1.940	78
STi	Sepiolita	50	153	0,62	-	0,40	-	15/45	210	18

6.1 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD CON EL TIEMPO DE REACCIÓN

Uno de los fenómenos que pueden tener lugar durante el proceso fotocatalítico es la disminución gradual de la velocidad de reacción con el uso prolongado del fotocatalizador. Esta variación de la actividad fotocatalítica puede ser provocada por la adsorción y acumulación de subproductos de reacción anclados en los centros activos del fotocatalizador.

El TiO₂ puede experimentar fenómenos de desactivación tras largos periodos de tiempo en reacciones [1]. La vida útil del material es una variable importante en la economía del

proceso, ya que si el semiconductor se desactiva hay que recurrir a técnicas de regeneración o proceder a la sustitución del lecho fotocatalítico. Estos dos procesos repercuten en un gasto económico que habría que tener en cuenta en la posible aplicación final del sistema fotocatalítico. Se ha observado que la actividad de fotocatalizador gas-sólido puede disminuir con el tiempo, debido a la disminución de los centros activos disponibles donde transcurre la reacción [2]. Esto puede suceder por varios motivos. En primer lugar, por la acumulación de subproductos de reacción adsorbidos sobre el semiconductor, lo que reduce el rendimiento fotocatalítico [3]. Este tipo de desactivación es el más frecuente y se ha encontrado en la degradación fotocatalítica de contaminantes como tolueno y etanol [4-6]. Además, existen otros factores que pueden llevar a la desactivación del fotocatalizador, como la polimerización de algunas especies en la superficie del semiconductor, algunas formas inorgánicas oxidadas de nitrógeno y azufre que se acumulen en la superficie o por el bloqueo de los poros [7].

La reacción fotocatalítica de tricloroetileno se ha estudiado por numerosos autores, y se ha demostrado que además de una mineralización a CO_2 y HCl , se forman otros productos de reacción de oxidación parcial como COCl_2 , $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$. Tanto el $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ como el COCl_2 , pueden quedarse adsorbidos en la superficie del TiO_2 provocando la caída de la actividad fotocatalítica [8, 9]. De esta manera, el sistema fotocatalítico perdería eficiencia con el tiempo de reacción.

En los estudios previos llevados a cabo en esta memoria, la variación de la concentración del contaminante a tratar se analizó durante 60 minutos. En estas condiciones no se observó variaciones significativas ni del CO_2 ni de los subproductos de reacción. Sin embargo, para aplicaciones a mayor escala es necesario evaluar el comportamiento de los fotocatalizadores durante periodos prolongados de tiempo. Por este motivo, se ha estudiado el comportamiento de los materiales que mejores resultados han mostrado durante cerca de 4.000 minutos de reacción. Los experimentos se han llevado a cabo en el reactor plano de lecho fijo y flujo continuo descrito en el Capítulo 2 de esta memoria. Así, una vez que se ha estabilizado la etapa de adsorción, se ha procedido al encendido de las lámparas UV-A.

Los experimentos se han realizado a un caudal total de 900 mL min^{-1} con una concentración de C_2HCl_3 de 25 ppm, para determinar posibles variaciones de conversión. Tanto la masa de fotocatalizador como la irradiancia se han mantenido constantes según las condiciones fijadas en este trabajo (30 mg y $6,5 \text{ mW cm}^{-2}$). La Figura 6. 1 muestra los valores de conversión y selectividad obtenidos en la degradación de C_2HCl_3 durante 3.500- 4.000 minutos para los sistemas híbridos seleccionados (Z5I3 y C3M2). En estas gráficas el tiempo inicial ($t = 0$) corresponde al tiempo donde se inicia la reacción fotocatalítica.

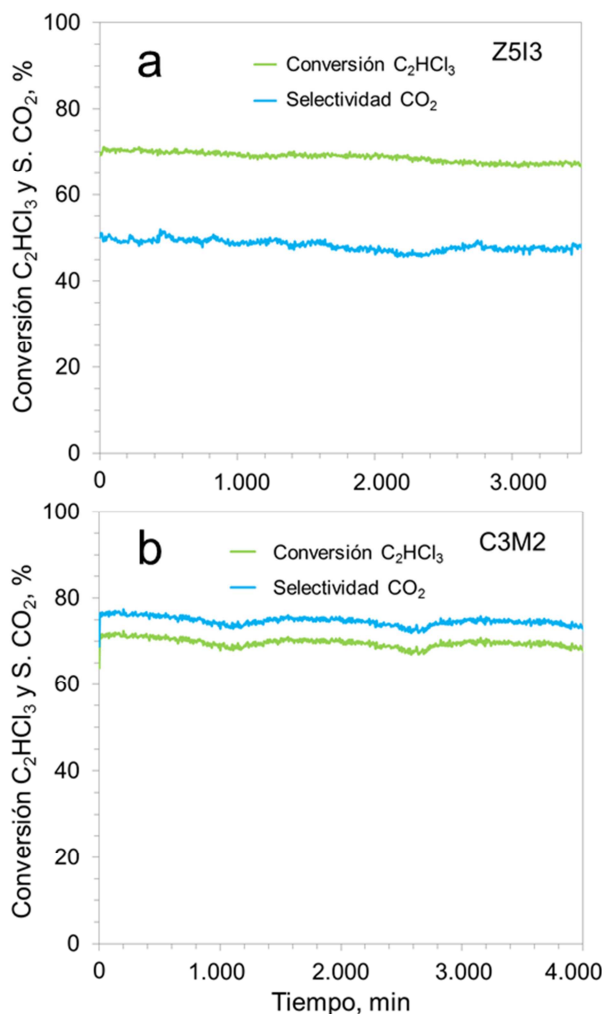


Figura 6. 1. Conversión de tricloroetileno y selectividad a CO_2 para las muestras: (a) Z5I3 durante 3.500 minutos de reacción y (b) C3M2 durante 4.000 minutos de reacción. Condiciones de operación: caudal total $F = 900 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de tricloroetileno $[C_2HCl_3] = 25 \text{ ppm}$, y tiempo de residencia $tr = 0,43 \text{ s}$.

En el caso de la muestra Z5I3, no se aprecia apenas variación de la conversión tras 3.500 minutos de reacción. La conversión se mantiene entre el 68-70 % de conversión. Por otro lado, la señal de CO_2 tarda algo más de tiempo en estabilizarse, alcanzando un valor estable tras 30 minutos de reacción. Por último, el $COCl_2$ es el compuesto que más variación presenta a lo largo del experimento. Así, igual que ocurre con el CO_2 , su señal no se estabiliza hasta pasados 40 minutos.

El sistema híbrido C3M2 se ha analizado durante mayor tiempo de reacción debido a las fluctuaciones que se observaron en el CO_2 formado, de alrededor de un 5 %. Esta muestra presenta una conversión de C_2HCl_3 alrededor del 70 %, manteniéndose estable a lo largo de todo el experimento. La selectividad a CO_2 al inicio y al final de la reacción se mantiene constante. La pequeña fluctuación observada se ha asignado a la variación de temperatura durante el experimento, que engloban varios días de reacción.

De acuerdo con los resultados de este trabajo para Z5I3 y C3M2, se ha indicado que tanto la zeolita como el carbón actúan como amortiguadores del C_2HCl_3 debido a sus propiedades adsorbentes, manteniendo la concentración constante de contaminante cerca de los centros activos del titanio y permitiendo la difusión de productos de reacción no deseables del adsorbente donde posteriormente son degradados. Estos dos materiales tienen naturaleza hidrófoba, lo que favorece una alta capacidad de adsorción del C_2HCl_3 y una interacción débil entre la molécula de gas y el adsorbente, que permite su difusión hacia el semiconductor. Además, en el caso de la zeolita, estabiliza las especies reactivas que se forman durante el proceso fotocatalítico y degrada las moléculas orgánicas adsorbidas. En el caso del carbón, favorece la separación de cargas durante la degradación fotocatalítica. Estos procesos mejoran la actividad fotocatalítica y mantienen estables las propiedades del fotocatalizador durante largos periodos de tiempo. Los resultados indican que los sistemas híbridos seleccionados Z5I3 y C3M2, después de un largo tiempo de reacción de fotooxidación de tricloroetileno mantienen sus propiedades fotocatalíticas al menos durante cerca de 4.000 minutos, sin observarse fenómenos de desactivación aparente. Estos resultados revelan que el adsorbente no sufre saturación sino que tiene lugar el proceso fotocatalítico regenerando constantemente la capacidad de adsorción tanto de la zeolita como del carbón.

6.2 INFLUENCIA DE LA HUMEDAD RELATIVA

El efecto que tiene la presencia de vapor de agua en el aire durante la reacción de fotodegradación es un tema que ha sido tratado por numerosos investigadores. Tal y como ocurre con el oxígeno, la presencia de grupos hidroxilo en la superficie del fotocatalizador es esencial para que se puedan llevar a cabo las reacciones fotocatalíticas. Una cantidad adecuada de humedad en el aire a tratar aumenta la formación de los radicales OH^\cdot , lo que reduce la recombinación del par electrón-hueco y favorece las reacciones de oxidación y la mineralización de los contaminantes. Hasta ahora los ensayos realizados en este trabajo se han llevado a cabo en ausencia de humedad, con el fin de entender mejor el efecto de la incorporación del TiO_2 en el adsorbente y el papel que ejerce un material rico en grupos hidroxilo en la actividad fotocatalítica. De esta forma, si el gas contaminante está exento de agua, el sistema fotocatalítico utiliza los grupos hidroxilo superficiales para generar radicales hidroxilo.

Así, se ha analizado la influencia del contenido de vapor de agua en la actividad fotocatalítica utilizando el tricloroetileno como molécula contaminante modelo. Los ensayos se han realizado con una concentración constante de contaminante de 25 ppm, a un caudal de 900 mL min^{-1} . La humedad relativa se ha variado entre el 0-50 % en un sistema experimental análogo al discutido en el apartado 2.3.1, incluyendo agua al sistema mediante un *Controlled*

Evaporator Mixer (CEM). La línea se ha mantenido calorifugada a 150 °C para evitar posibles fenómenos de condensación.

El seguimiento de la reacción mediante FTIR no es fácil, ya que las bandas correspondientes al agua solapan con las bandas correspondientes al COCl_2 y Cl_2HCCOCl . Por ello, se ha sustraído el espectro del agua del espectro original correspondiente al % de humedad a estudiar. Así, se han realizado una serie de experimentos, con el óxido de titanio comercial de referencia y los sistemas híbridos seleccionados Z5I3 y C3M2. En la Figura 6. 2 se han representado los resultados obtenidos en términos de conversión de C_2HCl_3 y de selectividad a CO_2 y COCl_2 para el Ti-G5.

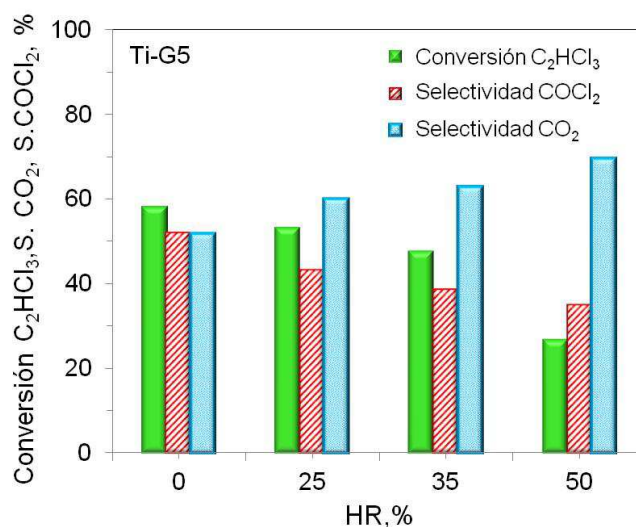


Figura 6. 2. Conversión de tricloroetileno y selectividad a CO_2 y COCl_2 en función de la H.R. para la muestra Ti-G5. Condiciones de operación: caudal total $F = 900 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de tricloroetileno $[\text{C}_2\text{HCl}_3] = 25 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $t_r = 0,43 \text{ s}$.

Como se puede observar en la figura, la conversión del TiO_2 disminuye conforme aumenta la humedad relativa, junto con un aumento progresivo de la formación de CO_2 y una disminución de la selectividad de COCl_2 . En general, el vapor de agua produce dos tipos de efectos, cuando se trabaja a baja humedad relativa se promueve la reacción fotocatalítica y se favorece la velocidad de oxidación ya que los grupos hidroxilos consumidos en la reacción fotocatalítica para generar los radicales OH^\bullet se reponen nuevamente. Por otro lado, el exceso de vapor de agua sobre la superficie del fotocatalizador inhibirá la velocidad de reacción, ya que a partir de una cierta cantidad se produce una competencia por los centros activos, reduciendo así la velocidad de reacción. Este efecto se llama "adsorción competitiva" entre el vapor de agua y el contaminante [10, 11]. Estos fenómenos no sólo se han observado sobre TiO_2 , sino que también en otros fotocatalizadores [12]. Su importancia relativa varía en función del sistema, dependiendo del papel que jueguen los radicales generados a partir del agua y del contaminante que se vaya a degradar. El efecto inhibitor del agua en la velocidad de reacción de oxidación fotocatalítica se ha detectado en diferentes estudios entre los que incluyen el

formaldehído, acetona, tolueno, cetona, m-xileno y tricloroetileno, entre otros [13-18]. Estudios de degradación fotocatalítica de ácido sulfhídrico mostraron un valor óptimo de humedad relativa en torno al 20-25 % a partir del cual se observa una disminución de la conversión de H_2S [19].

En el caso concreto de la reacción fotocatalítica de tricloroetileno, la influencia de la presencia de vapor de agua es compleja. En general, se ha observado que la incorporación de porcentajes muy pequeños de humedad aumenta la fotoactividad. Jacoby et al. obtuvieron la mayor velocidad de reacción en la degradación de este compuesto con una humedad relativa inferior al 5 % por debajo de las condiciones llevadas a cabo en este estudio [20]. Asimismo, observaron que la velocidad de formación de DCAC (Cl_2HCCOCl) que da lugar a subproductos no deseados como el COCl_2 , inicialmente es insensible al vapor de agua ya que se adsorbe fuertemente y desplaza a las moléculas de agua de la superficie del fotocatalizador, mientras que el C_2HCl_3 es bloqueado por los centros activos del fotocatalizador donde se produce la adsorción de moléculas de agua [21]. De la misma manera, Suarez et al. observaron que la fotodegradación de tricloroetileno con humedades por encima del 50 % da lugar a una drástica disminución de la eficiencia y consecuentemente en la formación de CO_2 y COCl_2 . Sin embargo, no observaron modificaciones notables en la conversión del compuesto organoclorado cuando se varió la humedad entre el 0-50 %, obteniéndose un menor porcentaje de formación de productos no deseados a un 20 % H.R. [22].

El uso combinado de TiO_2 y un adsorbente hidrófobo, puede reducir el efecto competitivo de adsorción del contaminante y del vapor de agua. Por este motivo, se han realizado experimentos con los sistemas adsorbente/semiconductor seleccionados [23]. Para ello, de igual manera que se han realizado los experimentos para el TiO_2 de referencia, se han llevado a cabo ensayos para los sistemas Z5I3 y C3M2. La Figura 6. 3 muestra la conversión de C_2HCl_3 y la selectividad a CO_2 y COCl_2 variando el porcentaje en humedad relativa para la muestra Z5I3.

En la gráfica se observa una ligera disminución de la conversión de C_2HCl_3 conforme aumenta la humedad relativa entre el 0-35 %. A partir de este valor, con un 50 % de H.R., la disminución de la conversión es apreciable alcanzándose un valor del 50 %. Asimismo, se observa una disminución drástica de la cantidad de COCl_2 formado y un aumento progresivo del CO_2 según aumenta la humedad relativa. Así, el COCl_2 desaparece como subproducto de reacción con un 35 % de H.R. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con la muestra Z5I3 un valor de H.R. del 35 % permite alcanzar cerca de un 65 % de conversión, con una mineralización completa. Estos resultados son muy favorables ya que evitan la formación de compuestos no deseados. En ningún caso la suma de $S_{\text{COCl}_2} + S_{\text{CO}_2}$ ha alcanzado el valor del 100 % debido a dos factores. Por un lado, se forman otros productos de reacción como CO , HCl y Cl_2HCCOCl aunque en cantidad inferior al 10 %. Por otro lado, ciertos productos de reacción quedan retenidos en el sistema fotocatalítico.

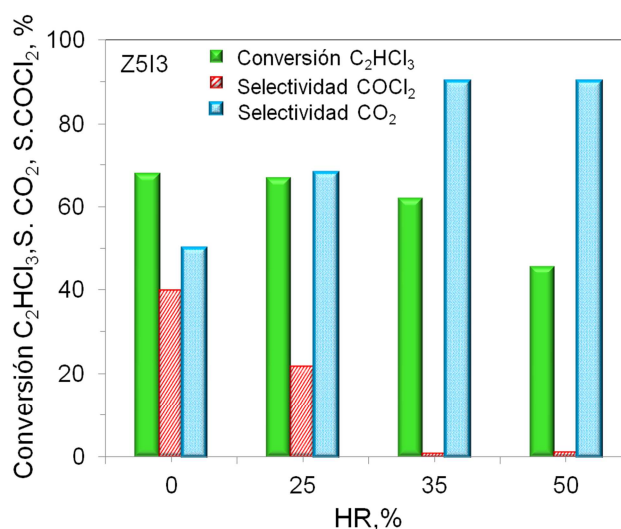


Figura 6. 3. Conversión de tricloroetileno y selectividad a CO_2 y $COCl_2$ en función de la H.R. para la muestra Z5I3. Condiciones de operación: caudal total $F = 900 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de tricloroetileno $[C_2HCl_3] = 25 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $tr = 0,43 \text{ s}$.

Otros autores también han estudiado la influencia del agua en sistemas híbridos zeolita/ TiO_2 . Kuwahara et al. observaron que las moléculas de agua están fuertemente polarizadas debido a la alta electronegatividad del átomo de oxígeno de la molécula del agua, de modo que interactúan fuertemente con la superficie de la zeolita cargada positivamente, en lugar de con zeolitas silíceas de carácter neutro. Por esta razón, en los sistemas fotocatalíticos híbridos, las moléculas de agua actúan potencialmente como inhibidores interactuando preferentemente con la superficie catiónica de la zeolita e interrumpiendo la difusión de los contaminantes orgánicos y produciendo un menor rendimiento fotocatalítico. Asimismo, sugirieron que las moléculas de agua se pueden transferir más fácilmente dentro de los canales microporosos de las zeolitas hidrófilas debido a la presencia de un gran número de centros de adsorción en comparación con las zeolitas hidrófobas. Por este motivo, los poros de naturaleza hidrófoba permiten la adsorción y difusión eficaz de contaminantes orgánicos, mejorando así la accesibilidad a los centros activos del TiO_2 [24, 25]. Asimismo, Takeuchi et al. estudiaron las oxidaciones fotocatalíticas de tolueno y benceno utilizando radiación UV sobre muestras zeolita/ TiO_2 en presencia de vapor de agua. La fotodegradación dependió estrechamente de las relaciones SiO_2/Al_2O_3 de las zeolitas utilizadas. Este fenómeno lo relacionaron con el hecho de que la zeolita con alto contenido en silíceo podía condensar tolueno o benceno en sus cavidades hidrófobas y suministrarlas eficientemente a la superficie del TiO_2 . A medida que se aumentó el contenido en Al_2O_3 de las zeolitas, la reactividad fotocatalítica disminuyó. Observaron que los compuestos aromáticos interactúan fuertemente con los cationes de intercambio H^+ o Na^+ de las cavidades de la zeolita, impidiendo que estas moléculas se difundan sobre la superficie del TiO_2 , resultando en una menor reactividad fotocatalítica [26]. Por lo tanto, de acuerdo con estos estudios, la zeolita ZSM-5 con alta relación SiO_2/Al_2O_3 seleccionada en este trabajo, tendrá baja afinidad por la adsorción de las

moléculas de agua y permitirá mantener una alta adsorción del contaminante en presencia de la cantidad de vapor de agua adecuada. De esta manera se producirá la difusión del contaminante de la zeolita a los centros activos del TiO_2 . Además, al aumentar la humedad relativa se puede producir la reacción de hidrólisis del COCl_2 , aumentando la cantidad de CO_2 formado.

En los estudios publicados en la bibliografía sobre la oxidación gaseosa de C_2HCl_3 utilizando TiO_2 se proponen varios mecanismos para la fotooxidación de este compuesto sobre la superficie de TiO_2 . Anderson et al. propusieron un mecanismo que implicaba radicales hidroxilo y monocloroacetato como intermedios de reacción. En este mecanismo, el fosgeno reacciona con las superficies de TiO_2 en oscuridad y produce la hidrólisis originando HCl y CO_2 . La reacción de hidrólisis superficial del fosgeno para formar CO es por lo tanto dependiente de la cantidad de agua adsorbida o grupos hidroxilo presentes en la superficie de TiO_2 [27]. Phillips y Raupp sugirieron que el radical hidroxilo o radical hidroperóxido inician la reacción y detectaron dicloroacetaldehído como un intermedio de reacción [28]. Por el contrario, Nimlos et al. propusieron que el C_2HCl_3 se oxida en reacciones en cadena iniciadas por átomos de cloro [29]. Siguiendo la bibliografía, la ausencia de COCl_2 al incorporar un 35-50 % de humedad relativa con el fotocatalizador Z5I3, se podría explicar por la reacción de hidrólisis del COCl_2 a CO_2 . Otra posibilidad sería que el vapor de agua este promoviendo la mineralización del C_2HCl_3 a CO_2 cuando se utilizan estos fotocatalizadores, mediante la oxidación directa asociada a la difusión de especies OH^\cdot o O_2^\cdot del TiO_2 a la zeolita tal y como se ha explicado en el Capítulo 3 de esta memoria.

En los resultados representados en la Figura 6. 3, destaca la baja o nula formación de CO_2 cuando se incorpora vapor de agua a la reacción fotocatalítica, comparado con el Ti-G5. A un 25 % H.R. el Ti-G5 tiene una selectividad a COCl_2 del 40 % mientras que el sistema Z5I3 obtiene sólo un valor del 20 %. Este efecto es más notable cuando se aumenta el % de vapor de agua, siendo nula la formación de este subproducto a un 35-50 % H.R. para el híbrido Z5I3 y manteniéndose estable alrededor de 35-40 % en el caso del semiconductor. Así, el sistema zeolita/ TiO_2 permite trabajar con un 50 % de H.R. sin formación de COCl_2 suponiendo una gran mejora respecto al TiO_2 .

Por último, se ha evaluado la influencia de la humedad en la degradación de C_2HCl_3 para el fotocatalizador C3M2 (Figura 6. 4).

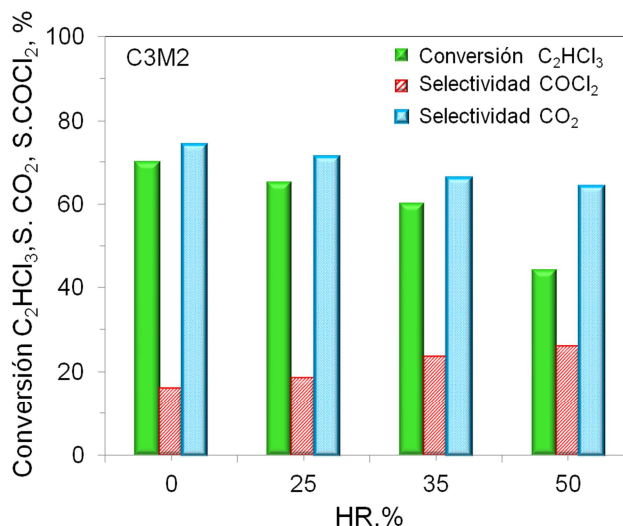


Figura 6. 4. Conversión de tricloroetileno y selectividad a CO_2 y $COCl_2$ en función de la H.R. para la muestra C3M2. Condiciones de operación: caudal total $F = 900 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de tricloroetileno $[C_2HCl_3] = 25 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $tr = 0,43 \text{ s}$.

Este material presenta una baja formación de $COCl_2$ en ausencia de humedad relativa junto con una elevada selectividad a CO_2 . El C3M2 es menos sensible a la presencia de vapor de agua que el sistema Z5I3 y el TiO_2 . Así, el valor de conversión varía ligeramente entre 0-35 % R.H. A partir de este valor sí que se observa un efecto claro en la conversión de C_2HCl_3 . Asimismo, la selectividad a CO_2 disminuye ligeramente acompañado de un aumento de la selectividad $COCl_2$, al incrementar el contenido en vapor de agua. Estos valores son diferentes a las tendencias observadas para el sistema híbrido Z5I3 y TiO_2 , donde la selectividad a $COCl_2$ disminuye y aumenta la selectividad a CO_2 cuando se aumenta el porcentaje en humedad relativa. Respecto al valor de $COCl_2$, se observa que la selectividad continua siendo inferior al obtenido con TiO_2 . A una humedad relativa del 50 % la conversión de C_2HCl_3 para el TiO_2 comercial es del 27 % y la selectividad a $COCl_2$ del 35 % mientras que para la muestra C3M2 obtiene una conversión del 44 % y una selectividad del 26 %. La alta hidrofobia del carbón, siendo el material más hidrófobo de los estudiados de acuerdo a las medidas de ángulo de contacto, podría justificar los resultados obtenidos.

En la bibliografía se han publicado resultados en los que la presencia de vapor de agua redujo significativamente la capacidad de adsorción de VOCs en sistemas carbón/ TiO_2 , produciéndose condensación capilar de vapor de agua en el interior del carbón y bloqueando los centros de adsorción de los contaminantes. La eliminación de VOCs disminuyó significativamente con el aumento de los niveles de humedad, debido al efecto competitivo entre ellos y el vapor de agua [23]. Sin embargo, Guo et al. estudiaron la fotodegradación de tolueno con híbridos formados por fibras de carbón y TiO_2 concluyendo que el vapor de agua juega dos papeles diferentes durante la reacción de fotooxidación: por un lado, actúa como una fuente adicional de radicales hidroxilos favoreciendo la reacción de oxidación de tolueno; por

otro lado, las moléculas de agua promueven la eliminación del benzaldehído, compuesto intermedio de reacción, adsorbido en los centros activos [30].

El sistema C3M2 es estable tras largos periodos de reacción (Figura 6. 4). Este dato indica que los intermedios de reacción no se están quedando adsorbidos en el carbón, puesto que de ser así, al cabo de cierto tiempo el carbón se saturaría y se apreciaría una disminución de la formación de CO_2 . Siguiendo los resultados de adsorción y al proceso fotocatalítico propuesto en el Capítulo 5 para los sistemas carbón/ TiO_2 , el C_2HCl_3 es adsorbido por el carbón y transferido al TiO_2 donde es degradado. El carbón hidrófobo, con alta capacidad de adsorción de C_2HCl_3 , actúa como buffer y favorece la mineralización de este compuesto.

6.3 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE SISTEMAS ADSORBENTE/ TiO_2

En este apartado se ha llevado a cabo un análisis comparativo de las propiedades fotocatalíticas de los materiales seleccionados Z5I3 y C3M2, respecto con la de otros sistemas de referencia como el TiO_2 y el sistema sepiolita/ TiO_2 (STi). Como se ha comentado anteriormente, el sistema basado en un silicato de magnesio y TiO_2 ha sido el punto de partida de este estudio, debido a los buenos resultados mostrados en la eliminación de tricloroetileno en aire. El sistema sepiolita/ TiO_2 , se ha preparado por mezcla mecánica con una relación sepiolita: TiO_2 1:1 y se ha tratado térmicamente a 500 °C durante 4 horas [31].

En la Figura 6. 5 se muestran los resultados obtenidos en la degradación de HCHO y C_2HCl_3 para los cuatro sistemas, Z5I3, C3M2, STi y Ti-G5. Estos datos se han representado teniendo en cuenta el contenido en TiO_2 en cada caso.

Como se puede apreciar en la Figura 6. 5(a), cualquiera de los fotocatalizadores desarrollados en este trabajo, muestra una velocidad de reacción superior al sistema STi y al TiO_2 . Destaca la alta fotoactividad de la muestra Z5I3 con un valor de $4 \mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{TiO}_2}$ muy por encima del resto de fotocatalizadores. La velocidad de degradación de los demás fotocatalizadores es inferior a $0,8 \mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{TiO}_2}$ siendo el fotocatalizador C3M2 el que obtiene el valor más elevado. Seguidamente, el sistema sepiolita/ TiO_2 una velocidad degradación de formaldehído de alrededor de $0,5 \mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{TiO}_2}$ y por último el TiO_2 comercial, presenta el valor más bajo de alrededor de $0,2 \mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{TiO}_2}$. En términos de conversión los sistemas fotocatalíticos Z5I3 y C3M2 alcanzan una conversión similar alrededor del 85 % aproximadamente, mientras que el híbrido STi obtiene un 75 % y el Ti-G5 un 60 %.

De la misma manera que con el aldehído, se ha realizado un estudio complementario de la velocidad de degradación de C_2HCl_3 así como la selectividad a CO_2 , de los fotocatalizadores seleccionados. En este caso, se han representado los resultados obtenidos a un tiempo de residencia elevado para apreciar mejor las diferencias en términos de selectividad a CO_2 (Figura 6. 5(b)). De nuevo los sistemas bifuncionales preparados en esta memoria

mejoran al sistema híbrido y al semiconductor TiO_2 de referencia. La muestra Z5I3 obtiene la mayor capacidad de degradación de este compuesto, con valores que vuelven a ser muy superiores al resto de fotocatalizadores estudiados. Después, aparece el sistema C3M2 con un valor de $0,4 \mu\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{TiO}_2}$ seguido de STi y por último el Ti-G5. De nuevo, todos los sistemas bifuncionales adsorbente/semiconductor mejoran al semiconductor. Sin embargo, todos los fotocatalizadores obtienen una conversión similar en torno al 90 %, por lo que es posible comparar la selectividad a CO_2 de los distintos fotocatalizadores. Aunque el fotocatalizador Z5I3 es el que mayor velocidad de degradación de tricloroetileno alcanza, es el sistema C3M2 es el que alcanza mayor selectividad a CO_2 , existiendo una diferencia de un 10 % respecto a Z5I3. Asimismo, el sistema STi, también es capaz de favorecer la mineralización respecto al TiO_2 de referencia.

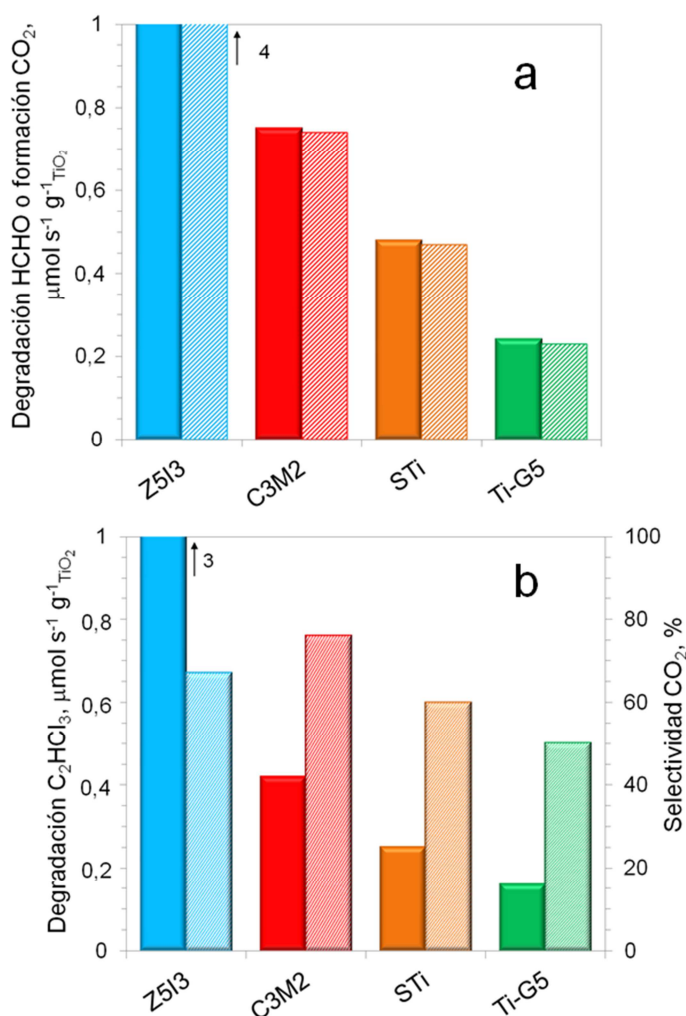


Figura 6. 5. Comparativa de la degradación fotocatalítica para los híbridos adsorbente/ TiO_2 y el Ti-G5 de referencia: (a) velocidad de degradación de formaldehído y formación de CO_2 (caudal total $F = 900 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de formaldehído $[\text{HCHO}] = 15 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $t_r = 0,43 \text{ s}$) y (b) velocidad de degradación de tricloroetileno y selectividad a CO_2 (caudal total $F = 300 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de tricloroetileno $[\text{C}_2\text{HCl}_3] = 25 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $t_r = 1,19 \text{ s}$).

La degradación fotocatalítica de HCHO es independiente de la capacidad de adsorción de los materiales. El material con mayor capacidad de adsorción de este compuesto es el TiO_2 con un valor muy por encima del resto de materiales, y sin embargo es el material que menor actividad presenta. Sin embargo, en la degradación fotocatalítica de C_2HCl_3 , la adsorción ejerce cierta influencia la actividad fotocatalítica. Los fotocatalizadores Z5I3 y C3M2 con mayor capacidad de adsorción de C_2HCl_3 , son las que mayor velocidad de degradación obtienen, y las muestras con menor capacidad STi y Ti-G5, presentan los valores más bajos de fotodegradación. El sistema bifuncional C3M2 es el que mayor capacidad de adsorción de tricloroetileno presenta ($500 \mu\text{mol g}^{-1}$), pero obtiene menor velocidad de degradación que el sistema Z5I3 preparado con un aluminosilicato con menor capacidad de adsorción ($300 \mu\text{mol g}^{-1}$), aunque ambos sistemas híbridos alcanzan una conversión similar cercana al 90 %. Este resultado indica que a partir de cierto valor de adsorción del contaminante la actividad no se ve afectada. Takeda et al. investigaron los efectos del uso de varios tipos de adsorbente y TiO_2 en la descomposición fotocatalítica de propionaldehído gas y demostraron que en los casos en que la constante de adsorción es baja, como en los materiales de referencia de este trabajo (STi y Ti-G5), la velocidad de descomposición se determinaba por la cantidad de contaminante adsorbido, mientras que si la constante de adsorción es alta, como en los sistemas desarrollados en esta memoria (Z5I3 y C3M2), el contaminante adsorbido sobre el material adsorbente no puede moverse fácilmente hacia las partículas de TiO_2 y son otros los factores que determinan la eficiencia fotocatalítica [32].

Por otro lado, el área BET parece tener influencia en la determinación de la actividad fotocatalítica, ya que los fotocatalizadores con mayor área BET Z5I3 y C3M2 son los que mejores eficiencias obtienen. Sin embargo, el sistema bifuncional STi y el TiO_2 tienen un área BET muy similar en torno a $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aproximadamente, y los resultados de actividad fotocatalítica son superiores para el sistema híbrido.

Los sistemas fotocatalíticos Z5I3 y C3M2, tiene propiedades texturales similares, con áreas superficiales de $350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aproximadamente y micro y mesoporosidad. Además, estos compuestos tienen naturaleza hidrófoba. Estos fotocatalizadores alcanzan una conversión alrededor del 85 % para HCHO, un 10 % superior al híbrido STi y un 25 % mayor que el Ti-G5. Asimismo presentan una mayor selectividad a CO_2 en la fotodegradación de C_2HCl_3 respecto a los fotocatalizadores de referencia, y por tanto, una disminución de la formación de productos no deseados de reacción. Estos resultados indican que estas propiedades favorecen la degradación fotocatalítica. Sin embargo, la morfología de los muestras es muy diferente. Por un lado, el sistema Z5I3 está formado por partículas de zeolita recubiertas de nanopartículas distribuidas homogéneamente, mientras que en el caso del sistema C3M2 está formado por aglomerados de TiO_2 distribuidos heterogéneamente sobre el carbón. En el caso de STi está formado por fibras de sepiolita cubiertas por partículas de TiO_2 de distinto tamaño. Hay que resaltar que el híbrido Z5I3 presenta tan solo un 8 % peso de TiO_2 en comparación con el resto de sistemas bifuncionales que presentan una relación 1:1. Así, el sistema Z5I3 con menor

contenido en TiO_2 , logra valores de conversión similares al resto de fotocatalizadores asociado al alto grado de dispersión del semiconductor sobre el aluminosilicato. Un estudio previo realizado con silicatos naturales de distinta naturaleza combinados con TiO_2 , demostró la importancia de la interacción entre el semiconductor y el adsorbente. Este fotocatalizador logró maximizar la fracción de TiO_2 expuesta respecto al resto de silicatos estudiados, lo que hizo que mejorara la eficiencia fotocatalítica [33].

El sistema híbrido STi presenta un elevado volumen de mesoporos comparado con el semiconductor, lo que podría estar favoreciendo el proceso fotocatalítico. Estos datos revelan que todos los sistemas híbridos adsorbente/semiconductor favorecen la velocidad de reacción disminuyendo la formación de subproductos en la reacción de fotooxidación de tricloroetileno.

Resumiendo los resultados, los tres parámetros más importantes que parecen tener una influencia significativa en el desarrollo de sistemas eficientes son: la presencia de micro-mesoporosidad, la hidrofobia y la alta dispersión del semiconductor sobre el adsorbente.

6.4 ESTIMACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN A ESCALA DEMOSTRACIÓN

Finalmente, se ha realizado un estudio de la variación de la conversión de formaldehído en función del término W/F que relaciona la masa de fotocatalizador con el caudal a tratar (Figura 6. 6).

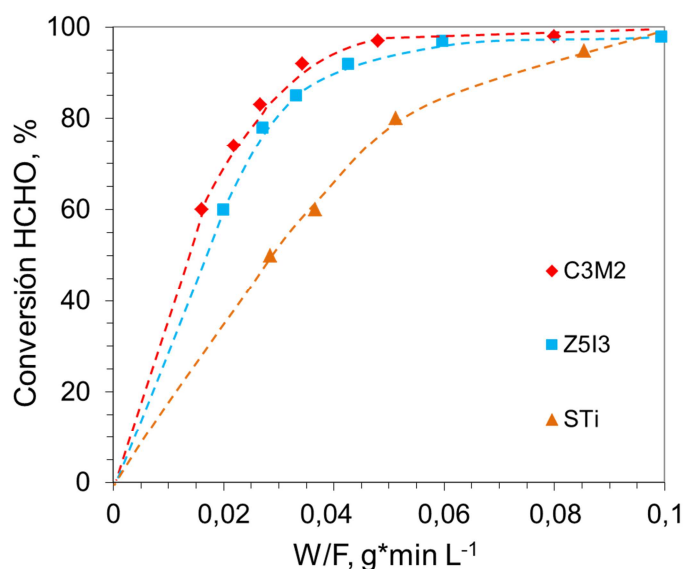


Figura 6. 6. Conversión de formaldehído a diferentes W/F para: C3M2, Z5I3 y STi. Condiciones de operación: caudal total $F = 100\text{-}1.500 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de formaldehído $[\text{HCHO}] = 15 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $t_r = 0,01\text{-}3,5 \text{ s}$.

En la gráfica se observa como al aumentar la relación W/F aumenta la conversión de HCHO. El sistema C3M2 alcanza el máximo de conversión a un $W/F = 0,048$, seguida del fotocatalizador Z5I3 con una relación en torno a $W/F = 0,06$. Finalmente, la muestra de referencia STi requiere un valor de W/F sensiblemente superior para alcanzar la máxima conversión. Por tanto, los dos sistemas híbridos desarrollados en este trabajo, mejoran la eficiencia fotocatalítica de la muestra de referencia basada en un silicato de magnesio y TiO_2 , lográndose uno de los objetivos marcados en este trabajo.

Las curvas obtenidas para cada una de las muestras, permiten predecir la cantidad de fotocatalizador necesaria para obtener una determinada conversión a un caudal determinado. Por ejemplo, si se quiere lograr un 90 % de conversión de HCHO utilizando el sistema carbón/ TiO_2 (C3M2), se tiene que tener una relación W/F de $0,003 \text{ g min L}^{-1}$, mientras que para la muestra Z5I3 sería necesario una relación de $0,04 \text{ g min L}^{-1}$. Por último, para el fotocatalizador de referencia STi, alcanza el 90 % de conversión de HCHO con una relación de W/F cercana a $0,075 \text{ g min L}^{-1}$. Así, para un caudal total de gas a tratar se puede calcular la masa de fotocatalizador para alcanzar una conversión de HCHO determinada.

Las curvas obtenidas se han utilizado para estimar la cantidad de fotocatalizador necesario para el tratamiento de una corriente de aire utilizando un sistema de aire acondicionado *Mitsubishi* (*Air Conditioner model SEZ-KD25VA*) que opera a un caudal de aire de $220 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Un esquema de este equipo se muestra en la Figura 6. 7, donde aparecen las dimensiones del sistema.

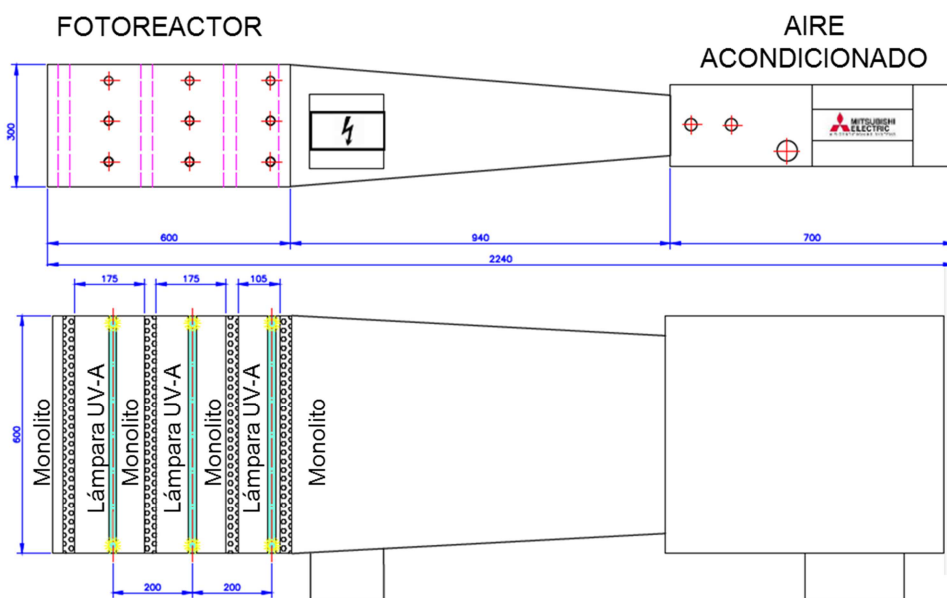


Figura 6. 7. Planos del fotoreactor y el aire acondicionado para el tratamiento de aire interior.

En la parte de la izquierda se detalla la zona de tratamiento que permite incluir un sistema de planchas para alojar el fotocatalizador. La parte de la derecha correspondería con el sistema de generación de aire a temperatura deseada. En el plano inferior se visualiza la disposición de las planchas a lo largo del reactor, así como la distribución de las lámparas UV-A con un máximo de intensidad a 365 nm, colocadas entre medias de los monolitos. Una de las formas de acomodar el fotocatalizador podría ser mediante planchas comerciales con una estructura monolítica basada en aluminio, en las que se inmovilizaría el fotocatalizador. Este proceso no es sencillo, ya que es necesario inmovilizar el fotocatalizador de tal manera que este quede adherido fuertemente en la superficie del aluminio de forma eficiente.

La técnica de *washcoating* permite obtener recubrimientos en la mayoría de las superficies metálicas con la homogeneidad requerida, la cantidad de fotocatalizador y la adhesión óptima, siempre que las propiedades superficiales metálicas sean adecuadas (composición de aleación y condiciones de pretratamiento). Esta técnica consiste en recubrir el monolito por inmersión en una suspensión estable del catalizador [34]. Para conseguir una buena adherencia entre el monolito y el fotocatalizador, la superficie de la plancha de aluminio puede ser pretratada mediante oxidación anódica (o anodizado), oxidación térmica y otros tratamientos químicos. El anodizado es una técnica electroquímica cuyo principio es semejante al de una celda galvánica. El proceso electroquímico de oxidación anódica se emplea para oxidar la superficie del aluminio generando una capa de alúmina superficial, porosa y resistente térmicamente y mecánicamente [35]. Empleando las condiciones adecuadas de anodizado, la superficie de la alúmina es fracturada generando rugosidad y proporciona la suficiente adhesión a fin de aplicar un recubrimiento mecánicamente estable sobre el sustrato estructurado como por ejemplo Pt-ZSM-5 [36]. La oxidación térmica, consiste en tratar térmicamente las láminas para formar una capa de óxido. Esto se utiliza a menudo con láminas de *FeCrAlloy®* en los que se forma una capa superficial de óxido de aluminio cuando el sustrato se calienta a 900 °C. En la etapa posterior de revestimiento por lavado, los soportes cerámicos se adhieren fuertemente a esta capa de óxido [37]. Finalmente en el pretratamiento químico se oxida el soporte con ácidos como tales como HCl o HNO₃ o bases como NaOH. En el caso del tratamiento con NaOH además porosidad genera grupos funcionales [38].

Esta configuración está basada en el acoplamiento modular de varias unidades monolíticas descrito por Raup et al. y se ha adaptado conforme a las necesidades por la unidad FOTOAIR-CIEMAT [39]. Así, se alternarán bancos de lámparas y monolitos con una longitud determinada colocados sucesivamente en un reactor de reacción. La disposición de las lámparas permite iluminar la parte delantera y trasera del monolito. Además, al ser un sistema modular se puede variar la cantidad de lámparas/monolitos para adecuarse a los niveles de conversión deseados. Al ser una estructura modular, los monolitos independientes se pueden introducir y quitar de manera sencilla, facilitando así su instalación y mantenimiento.

De acuerdo a la geometría del equipo, permite alojar planchas de 600 mm de largo x 300 mm de ancho. Además, las planchas comerciales tienen un espesor de 20 mm que permite una iluminación eficiente de toda la superficie del reactor. Los monolitos comerciales están

compuestos por una serie de celdas cuadradas con la siguiente geometría: lado de celda $l = 8,0$ mm, espesor de pared $e = 0,1$ mm, pitch = $8,1$ mm, área geométrica A_g celda = $490,0 \text{ mm}^2$ ($A_g = 4l/(l+e)^2$), densidad de celdas = $152,0 \text{ celdas mm}^{-2}$, número de celdas por monolito = 2.743 y A_g monolito = $1.338.100 \text{ mm}^2$ (Figura 6. 8) [40]. Las lámparas utilizadas son fluorescentes UV-A (*Philips Actinic BL TL-D 18W/10 1SL*) de 600 mm de longitud y 30 mm de diámetro.

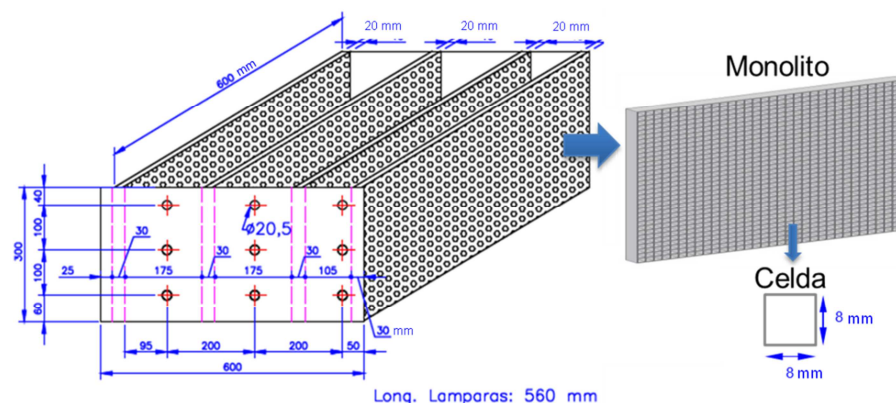


Figura 6. 8. Disposición y dimensiones de los monolitos y las celdas para el tratamiento de aire interior en un sistema de aire acondicionado.

La incorporación de una serie de monolitos en los que se haya inmovilizado el sistema híbrido en el interior del reactor situado a la salida del aire acondicionado, permitirá tratar fotocatalíticamente el aire que pase por su interior. Sabiendo la cantidad de fotocatalizador requerida por mm^2 ($0,0115 \text{ mg mm}^{-2}$), se puede calcular la superficie necesaria y por tanto el número de monolitos así como la longitud del reactor, teniendo en cuenta que cada plancha está separada de la anterior por 200 mm. En la Tabla 6. 2 se recogen las condiciones para alcanzar una conversión en torno al 90% de HCHO con los sistemas fotocatalíticos híbridos C3M2 y Z5I3.

Tabla 6. 2. Estimación de la cantidad de fotocatalizador necesaria para el tratamiento de aire en un sistema de aire acondicionado. Condiciones: $Q = 220 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $[\text{HCHO}] = 15 \text{ ppm}$ y $v_L = 0,05 \text{ cm s}^{-1}$.

Condiciones	C3M2	Z5I3
GHSV, h^{-1}	10.200	7.700
AV, m h^{-1}	2,9	2,2
Conversión, %	90	90
Masa fotocatalizador, kg	0,12	0,16
Número de monolitos	6	8
Volumen total de fotocatalizador, m^3	0,02	0,03
Longitud del reactor, m	1,1	1,5

Por tanto, utilizando las mismas condiciones de operación que aparecen en la tabla, para conseguir alrededor de un 90 % de conversión de formaldehído se ha calculado una masa de fotocatalizador en torno a 125-160 g inmovilizados en 6-8 monolitos para las muestras C3M2 y Z5I3 respectivamente. Además, se ha calculado la longitud que tendría que tener el reactor para colocar los monolitos, siendo de 1,0 m aproximadamente para C3M2 y de 1,5 m para Z5I3.

Hay que tener en cuenta que las condiciones en las que se han llevado a cabo los experimentos realizados en esta memoria, se han utilizado reactores de lecho fijo y flujo continuo, mientras que en el tratamiento de aire interior en una estancia se realizaría con recirculación del aire. Esto podría reducir considerablemente el tamaño del reactor y el volumen de fotocatalizador. Por ejemplo, para tratar el aire total de un despacho de 50 m³ de volumen, 15 minutos serían suficientes para tratar todo el aire y en 60 minutos se habría recirculado cuatro veces el volumen total de aire de la habitación.

De la misma manera que para formaldehído, se ha calculado la conversión de tricloroetileno en función de la relación W/F para los fotocatalizadores Z5I3 y C3M2 (Figura 6. 9).

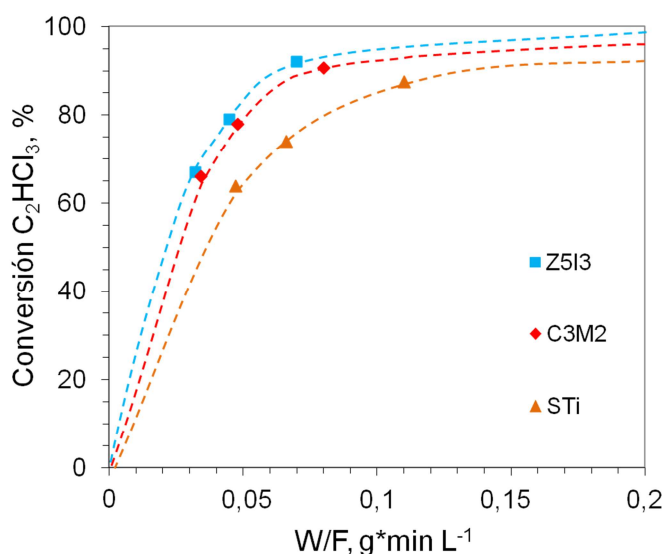


Figura 6. 9. Conversión de tricloroetileno a diferentes W/F para: Z5I3, C3M2 y STi. Condiciones de operación: caudal total $F = 100-700 \text{ mL min}^{-1}$, concentración de tricloroetileno $[C_2HCl_3] = 25 \text{ ppm}$ y tiempo de residencia $tr = 0,5-3,5 \text{ s}$.

En la reacción de fotooxidación de C_2HCl_3 , el sistema basado en Z5I3 es el que antes logra la mayor conversión, alcanzando un 90 % a una relación W/F de 0,07 g min L⁻¹. La curva para el fotocatalizador C3M2 va ligeramente por debajo de Z3I3 con una conversión del 90 % a una relación W/F de 0,08 g min L⁻¹ y finalmente la muestra de referencia STi alcanza un 90 % de conversión a 0,16 g min L⁻¹. De nuevo, los fotocatalizadores preparados en este trabajo mejoran al de sistema híbrido sepiolita/TiO₂ de referencia.

Asimismo, se han estimado las condiciones de operación de una planta piloto en las que se podría aplicar un sistema fotocatalítico similar al descrito para el sistema de aire acondicionado pero para el tratamiento de aire de una fábrica donde se emiten VOCs. En este caso, los flujos y la concentración sería mucho mayor a los referidos en el sistema de aire acondicionado y se ha fijado el caudal teniendo en cuenta las condiciones de operación de una planta piloto para el de tratamiento de VOCs de una planta real, con un caudal de aire a tratar de $250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

En este caso se ha considerado la dimensión del reactor de $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ para determinar las dimensiones de los monolitos. Para conformar estos monolitos, se utilizarán 4 monolitos de $0,5 \text{ m}$ de largo \times $0,5 \text{ m}$ ancho \times $0,02 \text{ m}$ de espesor, que se unirán mediante una estructura en forma de cruz, tal y como se muestra en la Figura 6. 10. Las celdas cuadradas tendrán la misma geometría descrita anteriormente y se utilizarían fluorescentes UV-A (*Philips TL 60W 10-R*) de 1 m de longitud y 41 mm de diámetro.

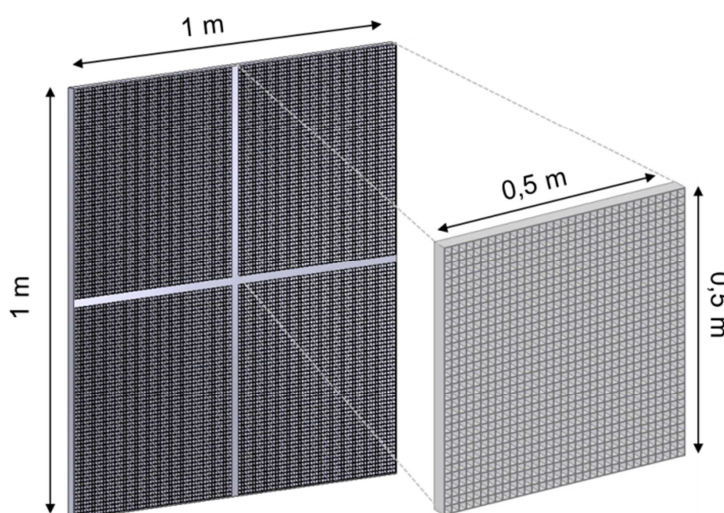


Figura 6. 10. Disposición y dimensiones de los monolitos para y las celdas para el tratamiento de VOCs en una planta industrial de tratamiento de aire.

Teniendo en cuenta la densidad de fotocatalizador por unidad de superficie en el monolito (11.500 mg m^{-2}) se ha calculado la cantidad de fotocatalizador requerida por m^2 , el número de monolitos necesarios y la longitud del reactor manteniendo una separación entre monolitos de $0,2 \text{ m}$. La Tabla 6. 3 recoge la estimación de la cantidad de fotocatalizador requerida para el tratamiento de $250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Utilizando monolitos de 1 m^2 de área será necesaria una masa de fotocatalizador de aproximadamente 1 kg para las muestras C3M2 y Z5I3, entre 9 y 10 planchas de monolito de 1 m largo \times 1 m de ancho \times 2 cm de espesor. Estos resultados han llevado a un diseño de un reactor de aproximadamente 2 m de altura.

Tabla 6. 3. Estimación de la cantidad de fotocatalizador para tratamiento de aire en un reactor fotocatalítico a escala demostración para degradación de tricloroetileno. Condiciones: $Q = 250 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $[C_2HCl_3] = 25 \text{ ppm}$ y $v_L = 0,01 \text{ cm s}^{-1}$.

Condiciones	C3M2	Z5I3
GHSV, h^{-1}	1.250	1.390
AV, m h^{-1}	0,3	0,4
Conversión, %	90	90
Masa fotocatalizador, kg	1,0	0,9
Número de monolitos	10	9
Volumen de fotocatalizador, m^3	0,17	0,16
Longitud del reactor, m	2,0	1,8

En la actualidad la planta estudiada tiene instalado un sistema de tratamiento de gases basado en dos lechos de adsorción de carbón activado y un reactor catalítico. El sistema funciona adsorbiendo los VOCs en uno de los lechos adsorbentes utilizando carbón activado. El aire contaminado pasa a través de uno de los lechos adsorbentes reteniendo los contaminantes. Cuando se produce la saturación del adsorbente, entre en funcionamiento el segundo lecho. Por otro lado el lecho saturado se puede regenerar pasando una corriente de aire a través de un lecho catalítico que opera a $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Teniendo en cuenta esta unidad de tratamiento de VOCs se proponen dos sistemas alternativos: (i) sistema con dos lechos de adsorción y un reactor fotocatalítico o (ii) sistema de tratamiento de gases puramente fotocatalítico.

El primer sistema propuesto sustituiría el lecho catalítico por uno fotocatalítico (Figura 6. 11). En este sistema existirían dos posibilidades para tratar el aire contaminado. La primera de ellas, sería similar al sistema convencional, donde el aire contaminado pasaría por la unidad de adsorción (línea marcada en color azul). Después de un determinado tiempo de uso, el adsorbente se saturaría y necesitaría regenerarse, para lo cual entraría en funcionamiento el sistema fotocatalítico. Para realizar la regeneración del adsorbente, se haría pasar una corriente de aire limpio a través de un calentador a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y se introduciría en el lecho de carbón activado saturado arrastrando los gases contaminantes. A la salida del lecho, el flujo de gas con los contaminantes se enfriaría con un serpentín y se introduciría en el lecho fotocatalítico donde se degradarían los contaminantes. Este recorrido se ha marcado con una línea verde para facilitar su seguimiento. Además, este sistema permite tratar una corriente de aire adicional mediante un lecho fotocatalítico inyectando aire en la segunda válvula soplante y seguiría la línea azul claro hasta el reactor fotocatalítico. La utilización de un intercambiador de calor reduciría notablemente el gasto energético y permitiría utilizar el calor generado a la salida del lecho adsorbente para calentar el gas a la entrada de este.

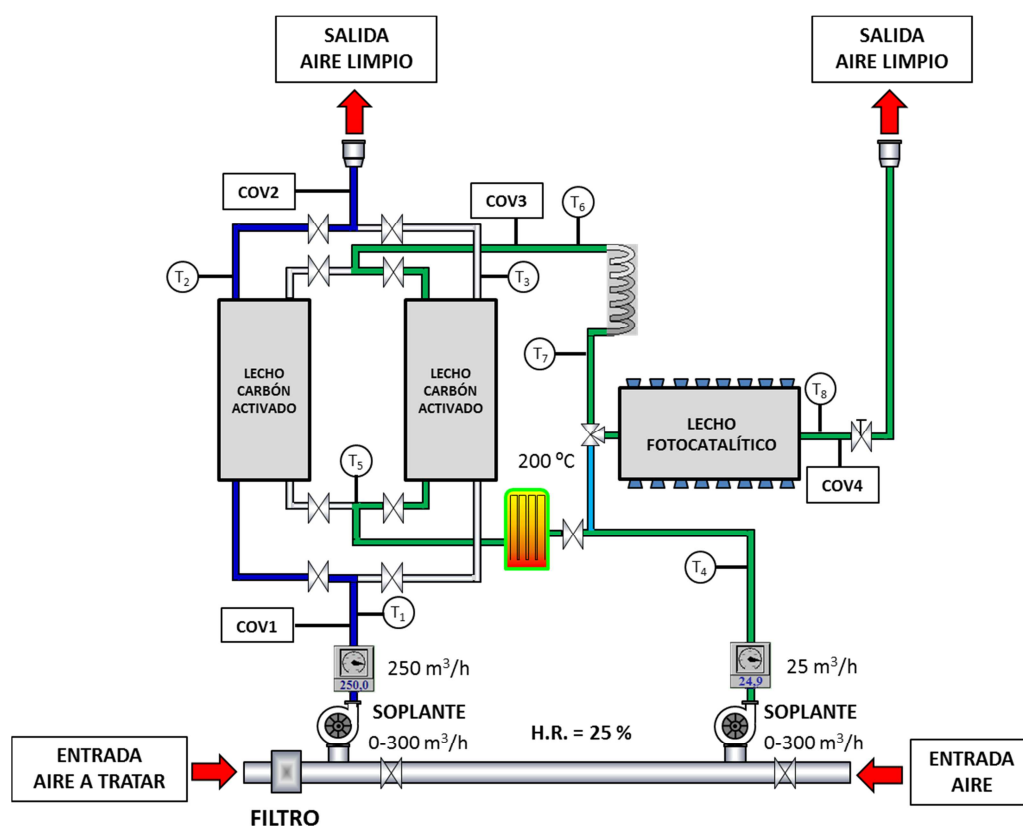


Figura 6. 11. Esquema de la planta para el tratamiento de C_2HCl_3 basado en dos lechos de adsorción y un lecho fotocatalítico.

Dependiendo de las características del aire contaminado se podría utilizar el sistema de adsorción o el sistema fotocatalítico. Generalmente la fotocatalisis se muestra como una tecnología eficiente para el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes. Además permite operar a temperatura ambiente lo que supone un ahorro energético.

La segunda alternativa planteada consiste en el tratamiento del aire contaminado mediante dos reactores fotocatalíticos. De esta manera, con las condiciones determinadas para tricloroetileno se ha propuesto la planta de tratamiento de gases que aparece en la Figura 6. 12. Como se puede observar en el esquema, esta planta constaría de dos lechos fotocatalíticos que pueden operar simultáneamente y que permitirían tratar hasta $500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de aire contaminado. Este sistema es muy sencillo y consiste básicamente en que el aire procedente de la fábrica pasa por un filtro para eliminar las partículas y se introduce en los lechos fotocatalíticos donde se produce la fotooxidación de los VOCs. En cada lecho de 1 m largo x 1 m ancho x 2 m alto, se colocarían los monolitos de 1 m largo x 1 m ancho descritos anteriormente (Figura 6. 11) con una separación entre monolitos de 20 cm donde se alojarían las lámparas UV-A (*Philips TL 60W 10-R*) de 1 m de longitud y 41 mm de diámetro. Además, la planta consta de dos soplantes que permitirían regular el flujo a la entrada de los lechos, y medidores de temperatura y de compuestos orgánicos volátiles a la entrada y salida de los reactores fotocatalíticos. En el caso de elevadas concentraciones de VOCs la estrategia a

seguir conlleva la recuperación de los compuestos para volver a utilizarlos o para otra posible aplicación. Esta estrategia entraría dentro de lo que se denomina economía circular, reduciendo el consumo de materiales y la producción de desechos, cerrando los ciclos económicos y ecológicos de los recursos.

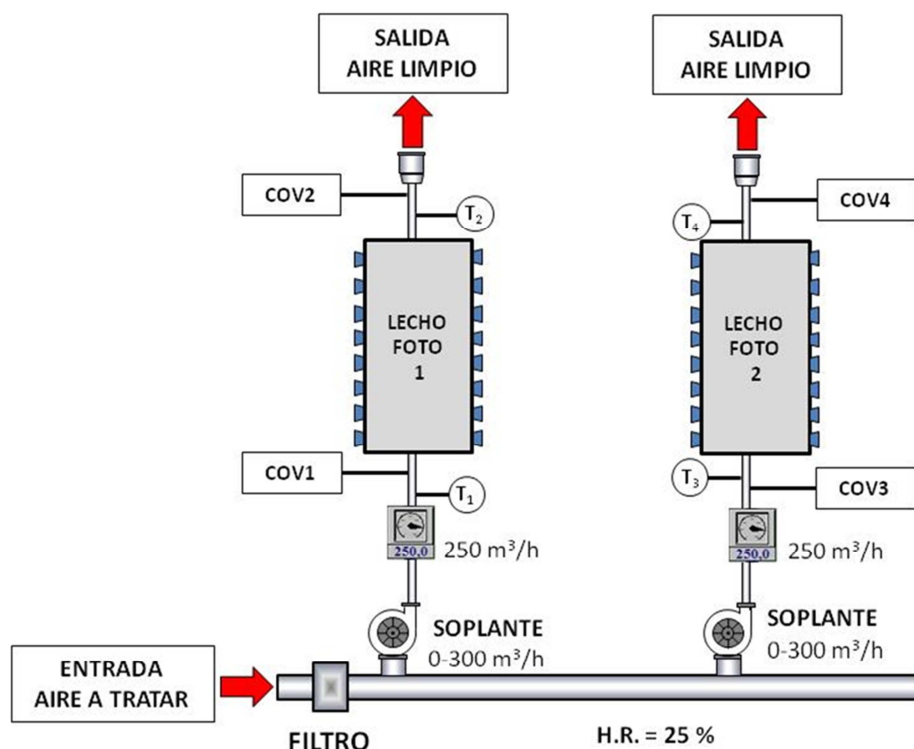


Figura 6. 12. Esquema de la planta propuesta para el tratamiento de bajas concentraciones de C_2HCl_3 basado en dos lechos fotocatalíticos.

El principal coste de la planta de tratamiento fotocatalítico planteada, está asociado al consumo correspondiente a las lámparas que servirían como fuente de irradiación de los fotocatalizadores. Una posibilidad para reducir este coste, sería el uso de reactores fotocatalíticos solares basados en un Colector Parabólico (PTC) o un reactor tubular en el eje de un concentrador Captador Parabólico Compuesto (CPC) como los que aparecen en la Figura 6. 13.

El reactor PTC consiste en una estructura que soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de luz UV con forma parabólica y un tubo absorbedor situado en el foco geométrico de este reflector parabólico por donde circula el aire a tratar. Esta estructura tiene uno o dos motores controlados por un sistema de seguimiento solar en uno o dos ejes respectivamente, que se encarga de que el plano de apertura del captador sea siempre perpendicular a los rayos solares [41]. De este modo, toda la radiación solar directa disponible sobre dicho plano de apertura va a ser reflejada y concentrada sobre el tubo absorbedor que está situado en el foco geométrico de la parábola [42]. Por otro lado, el reactor CPC es una interesante combinación entre concentradores parabólicos y sistemas planos estáticos. Los

PTC son captadores estáticos con una superficie reflectante alrededor de un reactor cilíndrico. Estos reactores permiten aprovechar la radiación solar directa y difusa, además de ser una tecnología eficaz para el tratamiento de grandes volúmenes de gas con altas concentración de contaminante, utilizando una fuente de energía renovable. Este fotorreactor sería más económico que el PTC ya no necesitaría realizar un seguimiento solar y tanto la construcción como el mantenimiento son más simples y baratos que en los sistemas de concentración. Además, al ser reactores estáticos requieren menor superficie para su instalación. Sin embargo es importante situar estos reactores en lugares donde tengan acceso a la luz solar el mayor número de horas posibles controlando su inclinación y orientación (inclinados 40° y orientados al sur) [43].



Figura 6. 13. Imágenes de reactores PTC (superior) y CPC (inferior) para aplicaciones a gran escala.

Asimismo, se podría utilizar una combinación de reactores tipo CPC constituidos para trabajar en modelo híbrido (solar-lámparas) reduciendo los tiempos de demanda de energía eléctrica a las horas carentes de luz solar [44].

Por tanto, con las estimaciones de las condiciones de operación a escala demostración realizadas teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio para la reacción de fotooxidación de formaldehído y tricloroetileno, se ha obtenido la masa, el volumen y las dimensiones del reactor necesarias para los fotocatalizadores híbridos C3M2 y Z5I3, y se han propuesto diferentes alternativas de reactores fotocatalíticos que permitirían la fotodegradación de VOC.

6.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] D.F. Ollis, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIC - Chemistry 3 (2000) 405-411.
- [2] M.L. Sauer, D.F. Ollis, J. Catal. 163:1 (1996) 215-217.
- [3] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J.J. Lamson, R. Zhao, Atmos. Environ. 43 (2009) 2229-2246.
- [4] J. Blanco, P. Avila, A. Bahamonde, E. Alvarez, B. Sánchez, M. Romero, Catal. Today 29 (1996) 437-442.
- [5] E. Piera, J.A. Ayllón, X. Doménech, J. Peral, Catal. Today 76 (2002) 259-270.
- [6] B. Sánchez, A.I. Cardona, M. Romero, P. Avila, A. Bahamonde, Catal. Today 54 (1999) 369-377.
- [7] J. Zhao, X. Yang, Build. Environ. 38 (2003) 645-654.
- [8] M.D. Driessen, T.M. Miller, V.H. Grassian, J. Mol. Catal. A: Chem. 131 (1998) 149-156.
- [9] S.-K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, R. Cai, K. Itoh, Surf. Sci. 598 (2005) 174-184.
- [10] B. Sánchez, Cardona, Ana Isabel, Peral, José, Litter, Marta I., Purificación de Gases por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte, CIEMAT, Madrid, España, 2004.
- [11] T.N. Obee, S.O. Hay, Environ.Sci.Technol. 31 (1997) 2034-2038.
- [12] L. Cao, A. Huang, F.J. Spiess, S.L. Suib, J. Catal. 188:1 (1999) 48-57.
- [13] C.H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu, J.H. Xu, Appl. Catal. B 54 (2004) 41-50.
- [14] C. Chang, J. Chen, M. Lu, J Environ. Sci. Heal. A 38 (2003) 1131-1143.
- [15] Y. Luo, D.F. Ollis, J. Catal. 163:1 (1996) 1-11.
- [16] C. Raillard, V. Hequet, P. Le Cloirec, J. Legrand, J. Photochem. Photobiol. A 163 (2004) 425-431.
- [17] J. Peral, D.F. Ollis, J. Catal. 136 (1992) 554-565.
- [18] K.H. Wang, H.H. Tsai, Y.H. Hsieh, Chemosphere 36 (1998) 2763-2773.
- [19] R. Portela, B. Sánchez, J.M. Coronado, J. Adv. Oxid. Technol. 10 (2007) 375-380.
- [20] W.A. Jacoby, M.R. Nimlos, D.M. Blake, R.D. Noble, C.A. Koval, Environ.Sci.Technol. 28 (1994) 1661-1668.
- [21] W.A. Jacoby, D.M. Blake, R.D. Noble, C.A. Koval, J. Catal. 157 (1995) 87-96.
- [22] S. Suárez, N. Arconada, Y. Castro, J.M. Coronado, R. Portela, A. Durán, B. Sánchez, Appl. Catal. B 108-109 (2011) 14-21.
- [23] C.H. Ao, S.C. Lee, J. Photochem. Photobiol. A 161 (2004) 131-140.
- [24] Y. Kuwahara, H. Yamashita, J. Mater. Chem. 21 (2011) 2407-2416
- [25] Y. Kuwahara, J. Aoyama, K. Miyakubo, T. Eguchi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Catal. 285 (2012) 223-234.
- [26] M. Takeuchi, M. Hidaka, M. Anpo, J. Hazard. Mater. 237-238 (2012) 133-139.
- [27] S. Yamazaki-Nishida, S. Cervera-March, K.J. Nagano, M.A. Anderson, K. Hori, J. Phys. Chem. 99 (1995) 15814-15821.
- [28] L.A. Phillips, G.B. Raupp, J. Mol. Catal. 77 (1992) 297-311.

- [29] M.R. Nimlos, W.A. Jacoby, D.M. Blake, T.A. Milne, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 732-740.
- [30] T. Guo, Z. Bai, C. Wu, T. Zhu, *Appl. Catal. B* 79 (2008) 171-178.
- [31] S. Suárez, J.M. Coronado, R. Portela, J.C. Martín, M. Yates, P. Ávila, B. Sánchez, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5892-5896.
- [32] N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9986-9991.
- [33] R. Portela, I. Jansson, S. Suárez, M. Villarroel, B. Sánchez, P. Ávila, *Chem. Eng. J.* 310 (2017) 560-570.
- [34] L.C. Almeida, F.J. Echave, O. Sanz, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, M. Montes, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 175 (2010) 25-33.
- [35] N. Burgos, M. Paulis, M. Montes, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1458-1467.
- [36] O. Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, M. Montes, *Appl. Catal. B* 78 (2008) 166-175.
- [37] S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, X. Wu, *Surf. Coat. Technol.* 167 (2003) 97-105.
- [38] S. Wernick, R. Pinner, P.G. Sheasby, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys*, Finishing Publications Limited, Virginia, Estados Unidos, 1987.
- [39] G.B. Raupp, A. Alexiadis, M.M. Hossain, R. Changrani, *Catal. Today* 69 (2001) 41-49.
- [40] M. Sánchez Muñoz, Tesis Doctoral, Caracterización y tratamiento fotocatalítico de hongos y bacterias en aire interior, Departamento de biología molecular, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2013.
- [41] M. Romero, J. Blanco, B. Sanchez, A. Vidal, S. Malato, A.I. Cardona, E. Garcia, *Sol. Energy* 66 (1999) 169-182.
- [42] D.Y. Goswami, *Adv. Solar Energ. Techn.* 10 (1995) 165-209.
- [43] S. Suárez, T.L.R. Hower, R. Portela, M.D. Hernandez-Alonso, R.S. Freire, B. Sanchez, *Appl. Catal. B* 101 (2011) 176-182.
- [44] B. Sánchez, R. Portela, S. Suárez, J.M. Coronado, Fotorreactor tubular para fotocatalizadores soportados (Tubular photoreactor for supported photocatalysts). PCT/ES2010/070799, España, 2009.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

7.1 CONCLUSIONES

Los materiales híbridos adsorbente/semiconductor son una alternativa atractiva a los fotocatalizadores tradicionales, ya que estos materiales combinan las propiedades del adsorbente y del fotocatalizador. El objetivo principal de este trabajo ha sido el desarrollo de sistemas híbridos adsorbente/semiconductor económicamente viables, que mejoren las propiedades de los sistemas previamente desarrollado basados en sepiolita/TiO₂, para la purificación de aire. Para ello, se han seleccionado dos de los adsorbentes más utilizados en la eliminación de VOCs: las zeolitas y los carbones. Así, se han seleccionado cinco zeolitas comerciales de diferente naturaleza y cuatro carbones micro-mesoporosos. Todos los materiales comerciales y los fotocatalizadores adsorbente/semiconductor sintetizados se han caracterizado mediante numerosas técnicas analíticas con el objetivo de conocer sus principales propiedades físico-químicas y relacionarlas con la fotoactividad. Se ha evaluado la influencia de la naturaleza del adsorbente, del contenido en titanio, de la naturaleza del TiO₂ y el método de incorporación del semiconductor, así como de la naturaleza del compuesto a fotodegradar en la eficiencia fotocatalítica. Además, se ha analizado la posible sinergia establecida entre ambos materiales para tratar de explicar la mejora en la actividad fotocatalítica observada. De forma complementaria, se ha iniciado un estudio que engloba el desarrollo de materiales activos en el visible, mediante la preparación de sistemas híbridos basados en zeolita y WO₃-Pt. El estudio realizado, ha permitido optimizar las condiciones de síntesis en cada serie de sistemas híbridos, para obtener la máxima eficiencia en términos de conversión de VOCs y selectividad a CO₂ para la degradación de formaldehído y tricloroetileno. Los sistemas híbridos desarrollados han permitido alcanzar los objetivos propuestos al inicio de este trabajo.

Los resultados obtenidos y discutidos en esta memoria, han permitido obtener las siguientes conclusiones generales:

- Los sistemas bifuncionales adsorbente/TiO₂ basados en zeolita ZSM-5 con alta relación SiO₂/Al₂O₃ o con el carbón micro-mesoporoso hidrófobo, son los materiales que mejores propiedades fotocatalíticas han mostrado en la fotodegradación de VOCs. Así, en la reacción de fotooxidación de formaldehído las muestras Z5I3 y C3M2 logran una mejora en torno al 10 % de conversión respecto al TiO₂ de referencia, a un elevado flujo de aire. En la fotodegradación de tricloroetileno estos sistemas mejoran la conversión entre un 5-10 % y aún más importante, aumentan la mineralización entre el 20-40 % respecto a los sistemas convencionales. El sistema Z5I3 evita la formación de COCl₂ como subproducto de reacción en condiciones del 35 % de humedad relativa.

- El método de incorporación del óxido de titanio al adsorbente óptimo, va a depender de la naturaleza del adsorbente y de las partículas de óxido de titanio, determinando el tamaño de partícula de TiO_2 , su distribución en la estructura porosa y en las propiedades ópticas. Los sistemas híbridos basados en zeolita ZSM-5 y partículas de TiO_2 sintetizados por diferentes métodos y utilizando partículas de óxido de titanio de diferente naturaleza (nanopartículas de un sol de titanio, TiO_2 comercial o partículas decaédricas), han dado lugar a materiales altamente eficientes en la fotodegradación de VOCs en aire. La preparación de los sistemas híbridos mediante mezcla mecánica es un método simple y económicamente viable, para la síntesis de los fotocatalizadores híbridos a mayor escala. Este método se ha mostrado eficiente tanto para la preparación de sistemas basados en carbón como en zeolita, siendo de especial interés en el caso de los sistemas carbón/ TiO_2 .

- La determinación del punto isoeléctrico de los materiales individuales que forman el sistema bifuncional, es un parámetro fundamental para obtener una deposición homogénea de las partículas de semiconductor en la matriz del adsorbente.

- El TiO_2 presenta una elevada capacidad de adsorción de formaldehído, relacionada con el área superficial y la presencia de la fase cristalina TiO_2 -anatasa. En el caso del compuesto organoclorado, tanto las zeolitas como los carbones presentan una elevada capacidad de adsorción a este contaminante.

- Los sistemas híbridos sintetizados con adsorbentes hidrófobos, tanto en el caso de las zeolitas como en los carbones, promueven la eficiencia fotocatalítica en las condiciones de operación seleccionadas en este estudio.

- Es necesario establecer un equilibrio entre el área superficial, la capacidad de adsorción del adsorbente y su porosidad, para optimizar la eficacia fotocatalítica. Los resultados obtenidos indican la existencia de un efecto sinérgico cuando se combinan los dos materiales para constituir el sistema híbrido. La difusión de las especies adsorbidas del adsorbente al semiconductor y viceversa, así como la migración remota de especies oxidantes generadas en el proceso fotocatalítico, o la mejora en la separación del par electrón-hueco, son algunos de los factores que pueden explicar la mejora de la actividad fotocatalítica.

Además se han podido establecer las siguientes conclusiones para cada sistema bifuncional objeto de estudio:

Sistemas zeolita/ TiO_2

- Los sistemas bifuncionales basados en zeolita/ TiO_2 preparados tanto por mezcla mecánica como por impregnación húmeda incipiente, mejoran las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio de referencia, en la fotodegradación tanto de formaldehído como de tricloroetileno en fase gas.

- La incorporación de un 8 % peso de nanopartículas de TiO_2 en las zeolitas comerciales seleccionadas, mediante impregnación húmeda incipiente, a partir de la síntesis de un sol de TiO_2 en condiciones ácidas, ha permitido inmovilizar nanopartículas de TiO_2 de aproximadamente 5 nm de tamaño distribuidas homogéneamente en la estructura de la zeolita. Estos sistemas presentan una elevada eficiencia fotocatalítica en la degradación de tricloroetileno, respecto a los híbridos sintetizados por los otros métodos, asociado a una dispersión alta y homogénea de las nanopartículas de sol de TiO_2 en la superficie de la zeolita.

- La cantidad de VOCs adsorbido se promueve en las zeolitas que contienen alto contenido en aluminio y en las que presentan estructura MFI.

- La naturaleza de la zeolita y la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene una influencia clara en las propiedades fotocatalíticas. Se ha establecido una relación directa entre la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la fotodegradación de VOCs. Este efecto se ha relacionado principalmente con la naturaleza hidrófoba de las zeolitas. El híbrido sintetizado con zeolita con estructura ZSM-5 y alta relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es el sistema más eficiente tanto en términos de conversión como en selectividad a CO_2 .

Zeolitas/DAP

- La síntesis de partículas de TiO_2 -anatasa mediante la reacción de oxidación del TiCl_4 en fase gas a alta temperatura, da lugar a la formación de partículas decaédricas con familia de planos bien definidos {101} y {001} de alrededor de 100 nm de tamaño medio. La técnica de liofilización permite inmovilizar estas partículas en las diferentes zeolitas seleccionadas en esta memoria, sin necesidad de tratamiento térmico final.

- Los híbridos zeolita/DAP combinan las propiedades intrínsecas de los materiales individuales, resultando en una disminución del área superficial, el bloqueo de una pequeña fracción de microporos y modificando la cantidad de VOC adsorbido. La morfología y cristalinidad tanto de las zeolitas como del Ti-DAP, no se altera en el proceso de síntesis.

- Las partículas de Ti-DAP sintetizadas con una relación de aspecto o "*particle aspect ratio*" de 0,8-0,9, duplican la velocidad de reacción en la fotodegradación de VOCs, respecto al TiO_2 de referencia. En todos los casos, los híbridos Zeolita/DAP mejoran las propiedades fotocatalíticas de los sistemas zeolita/ TiO_2 preparados por mezcla mecánica. Esto se ha relacionado con la presencia de familias de planos {001} y la alta cristalinidad en las partículas de Ti-DAP, responsables de una reducción de las reacciones de recombinación electrón-hueco.

- La síntesis de TiO_2 -DAP es una alternativa interesante para la preparación de sistemas híbridos mediante el procedimiento de mezcla mecánica.

Híbridos zeolita/ $\text{WO}_3\text{-Pt}$

- La inmovilización de $\text{WO}_3\text{-Pt}$ sobre zeolitas (tanto con estructura FAU como MFI) mediante liofilización, es una estrategia eficaz para el desarrollo de fotocatalizadores sensibles a la luz visible. Los sistemas híbridos desarrollados se mostraron eficientes tanto para la degradación de aldehídos como compuestos organoclorados en presencia de luz UV-A y Vis. La hibridación del $\text{WO}_3\text{-Pt}$ con materiales microporosos ordenados, da como resultado la promoción de la actividad fotocatalítica de $\text{WO}_3\text{-Pt}$ de referencia.

- Para la interpretación de los resultados de actividad fotocatalítica hay que tener en cuenta el tipo de reactor fotocatalítico (reactor discontinuo o continuo) y las condiciones de operación. En condiciones estáticas y en condiciones alejadas de la saturación del material por el contaminante, la velocidad de formación de CO_2 se correlaciona con la capacidad de adsorción. Sin embargo, en condiciones dinámicas partiendo de un material saturado con el contaminante, la conversión de VOC y la cantidad de CO_2 formado se promueve en zeolitas más hidrófobas (mayor $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

- El sistema híbrido formado por zeolita ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$) y un 8 % peso de $\text{WO}_3\text{-Pt}$, presenta la mayor eficiencia fotocatalítica de la serie estudiada, con una conversión de tricloroetileno del 30 % utilizando luz visible en condiciones de bajo tiempo de residencia. Esto ha supuesto el mejor resultado obtenido hasta el momento con materiales distintos al TiO_2 en el grupo de trabajo.

Híbridos carbón/ TiO_2

- Los carbones comerciales micro-mesoporosos seleccionados presentan muy distinta estabilidad térmica, tamaño y morfología de partículas, así como propiedades texturales.

- Los carbones seleccionados muestran una baja tendencia a adsorber el formaldehído. Sin embargo, la adsorción de tricloroetileno por parte de estos materiales es elevada y está influenciada principalmente por el área superficial, la hidrofobia y la relación entre el área microporosa y el área externa.

- El método de preparación, tiene una influencia significativa en la distribución del semiconductor en el adsorbente, las propiedades ópticas y como consecuencia en el rendimiento fotocatalítico. La escasa eficiencia de la serie preparada por impregnación húmeda incipiente a través del sol de TiO_2 se ha atribuido a la adsorción competitiva de la radiación por parte del carbón, así como la penetración de dichas nanopartículas en la estructura porosa del carbón. Sin embargo, el método de mezcla mecánica es un método que promueve la deposición de las partículas o agregados del semiconductor sobre el adsorbente, dando lugar a sistemas eficientes en la degradación de VOCs.

- Los sistemas carbón/TiO₂ son especialmente relevantes para reacciones donde se forman productos de reacción no deseados. La selección de la naturaleza del carbón, de acuerdo a la capacidad de adsorción, la hidrofobia y las propiedades texturales, determinará la eficiencia fotocatalítica y el grado de mineralización.

Estudio comparativo de los fotocatalizadores seleccionados

- Los estudios anteriores han permitido seleccionar los sistemas bifuncionales zeolita/TiO₂ (Z5I3) y carbón/TiO₂ (C3M2) como los más eficientes en la degradación de VOCs con radiación UV-A, logrando mejorar al sistema de referencia sepiolita/TiO₂. Estos sistemas, además de alta eficiencia fotocatalítica presentan una elevada estabilidad durante largos periodos de reacción, no observándose fenómenos de desactivación.

- Para el sistema Z5I3 la incorporación de un 35 % de humedad relativa en la mezcla de alimentación, permite alcanzar conversiones de tricloroetileno del 60 % con una mineralización completa, evitándose así la formación de productos no deseados de reacción. En el caso del sistema bifuncional basado en el carbón hidrófobo (C3M2), la incorporación de vapor de agua al sistema no tiene una influencia significativa en las propiedades fotocatalíticas hasta el 35 %, valor a partir del cual se observa un decaimiento de la actividad.

- Los sistemas desarrollados en esta tesis doctoral, permitirían el tratamiento de formaldehído mediante un sistema de aire acondicionado o de tricloroetileno en una planta de demostración de tratamiento de disolventes, con una eficiencia del 90 % reduciendo la cantidad de fotocatalizador respecto a los sistemas convencionales. Estudios adicionales serían necesarios para analizar el comportamiento de estos sistemas en condiciones reales, con mezclas complejas y variables de contaminantes, así como su eficiencia a largo plazo.

ANEXO

PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS SCI DERIVADOS DE LA TESIS DOCTORAL

1. **I. Jansson**, S. Suárez, F. Javier García-García, B. Sánchez, "Zeolite-TiO₂ hybrid composites for pollutant degradation in gas phase", *Applied Catalysis B*, 178 (2015) 100-107.
2. **I. Jansson**, K. Yoshiiri, H. Hori, F. J. García-García, S. Rojas, B. Sánchez, B. Ohtani, S. Suárez, "Visible light responsive Zeolite/WO₃-Pt hybrid photocatalysts for degradation of pollutants in air", *Applied Catalysis A*, 521 (2016) 208-219.
3. **I. Jansson**, S. Suárez, F. Javier García-García, B. Sánchez, "Decahedral anatase titania particles immobilized on zeolitic materials for photocatalytic degradation of VOC", *Catalysis Today*, 287 (2017) 22-29.
4. **I. Jansson**, S. Suárez, F. J. García-García, B. Sánchez, "ZSM-5/TiO₂ hybrid photocatalysts: influence of the preparation method and synergistic effect", *Topics in Catalysis*, 2017, 1-12.
5. **I. Jansson**, F. J. García-García, B. Sánchez, S. Suárez, "On the photocatalytic properties of graphitized mesoporous carbon/TiO₂ hybrids", *Applied Catalysis B*, en preparación.

OTRAS PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS SCI

6. R. Portela, **I. Jansson**, S. Suárez, M. Villarroel, B. Sánchez, P. Ávila, "Natural silicate-TiO₂ hybrids for photocatalytic oxidation of formaldehyde in air", *Chemical Engineering Journal*, 15 (2017) 560-570.
7. L. Collado, **I. Jansson**, A. E. Platero-Prats, V. Perez-Dieste, C. Escudero, E. Molins, L. Casas i Doucastela, B. Sánchez, J. M. Coronado, D. P. Serrano, S. Suárez, V. A. de la Peña-O'Shea, "Elucidating the Photoredox Nature of Isolated Iron Active Sites on MCM-41", *ACS Catalysis*, 7 (2017) 1646-1654.

Zeolite–TiO₂ hybrid composites for pollutant degradation in gas phaseI. Jansson^a, S. Suárez^{a,*}, F. Javier Garcia-Garcia^b, B. Sánchez^a^a CIEMAT-Renewable Energy Division, FOTOAIR-CIEMAT, Group of Photocatalytic Treatment of Pollutant in Air, Avda. Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain^b ICTS-CNME, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 July 2014

Received in revised form 7 October 2014

Accepted 8 October 2014

Available online 24 October 2014

Keywords:

Photocatalysis

Zeolites

TiO₂

VOC

ABSTRACT

This work presents a thorough assessment of the photocatalytic properties of a series of zeolite/TiO₂ composites for the degradation of pollutants in gas phase. The composites have been prepared by the incipient wet impregnation method using an acidic TiO₂ sol precursor and five different zeolites. The influence of the content of TiO₂, the zeolite structure (Zeolite Y and ZSM-5) and the Si/Al ratio in the textural properties, adsorption capacity and the photodegradation activity of the zeolite/TiO₂ composites has been studied. Formaldehyde (HCHO) and a chlorinated hydrocarbon, trichloroethylene (C₂HCl₃), have been used as model volatile organic compounds (VOCs). The composites obtained have been characterised by N₂ adsorption–desorption, XRD, TGA-DTA, SEM and TEM microscopy. Electrophoretic migration measurements and adsorption ability in dynamic conditions for both model molecules was determined. The incipient wet impregnation method using a TiO₂ acidic sol is a suitable procedure to preparing well-dispersed TiO₂ nanoparticles around 5 nm onto microporous zeolites. The results shown in this work reveal that the nature of the pollutant and the physicochemical characteristic of the zeolites have a strong influence on the adsorption ability and in the photocatalytic performance of the composites, reducing the formation of non-desirable reaction by-products. An adequate balance between the surface area and adsorption ability is required in order to optimise the photocatalytic efficiency.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

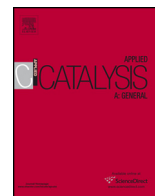
Adsorption-photocatalyst hybrids (AHP's) are bifunctional materials based on an adsorbent and a photocatalyst with great potential for decontamination processes. When TiO₂ and an adsorbent coexist within the same material, the individual properties of these two kinds of compounds are combined. As a result a synergistic effect arises leading to an increase of the reaction rate [1]. The transfer of species from the adsorbent sites to the semiconductor or *vice versa* by the interface created between both phases is enhanced. The adequate choice of the support improves the dispersion of the photoactive phase, increasing the surface area and pore volume of the final material. Moreover, it may also induce modifications in the UV absorption spectrum of the semiconductor, in the acid–base characteristics, inhibiting the crystal growth. Generally adsorbents present a hydroxyl rich surface, which favour the photocatalytic process [2].

Previous studies in our group have demonstrated that sepiolite/TiO₂ (Sep/TiO₂) composites, based on a magnesium

silicate and titania, exhibit better photocatalytic performance, including photoactivity, photocatalyst durability and mineralisation than benchmark TiO₂ [3–5]. With these results in mind, it is reasonable to assume that the use of adsorbents with higher surface areas could improve the behaviour of Sep/TiO₂ composites for the abatement of gas phase VOCs. In this sense, zeolites are an interesting kind of crystalline aluminosilicate minerals with high surface area and high adsorption ability so they are commonly used as adsorbents [6]. Additionally, the well-defined microporous system of the zeolites endows them with excellent shape selective properties [7].

In their seminal works, Yoneyama et al. [8,9] studied the role of porous solids with different adsorption capacities such as zeolites, activated carbon, silica and alumina for the photocatalytic degradation of propionaldehyde. They concluded that zeolite structures exhibit relevant physicochemical properties over other adsorbents such as activated carbon. Zeolites Y and ZSM-5 are some of the most commonly ordered structures used for photocatalytic studies, including the removal of nitrogen oxides [10,11], isomerisation or cyclization reactions [12,13], disinfection [14], CO₂ photoreduction [15] or the photocatalytic degradation of organic molecules [16]. Anpo et al. [17] studied hydrophilic and hydrophobic zeolite Y for the elimination of toluene and benzene

* Corresponding author. Tel.: +34 91 3466177; fax: +34 91 3466037.
E-mail address: silvia.suarez@ciemat.es (S. Suárez).



Visible light responsive Zeolite/WO₃–Pt hybrid photocatalysts for degradation of pollutants in air

I. Jansson^a, K. Yoshiiri^b, H. Hori^b, F.J. García-García^c, S. Rojas^d, B. Sánchez^a, B. Ohtani^b, S. Suárez^{a,*}

^a CIEMAT, División de Energías Renovables, FOTOAIR: Group of Analysis and Photocatalytic Treatment of Pollutant in Air, Avda. Complutense, 40, 28040 Madrid, Spain

^b Institute for Catalysis, Hokkaido University, Section of Catalytic Reaction Chemistry, Sapporo 001-0021, Japan

^c ICTS-CNME, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

^d ICP-CSIC, Instituto de Catálisis y Petroquímica, C/ Marie Curie 2, 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 September 2015

Received in revised form 2 December 2015

Accepted 12 December 2015

Available online 28 December 2015

Keywords:

Visible Light

WO₃–Pt

Zeolites

Adsorbent–photocatalyst hybrids

Air treatment

VOC

ABSTRACT

Adsorbent–photocatalyst hybrids based on WO₃ and Pt as cocatalyst immobilized on different type of zeolites were prepared. Their performance for the degradation of pollutants under UV and Vis light was analyzed. Two types of zeolites (ZSM-5 and Zeolite Y) with Si/Al ratios ranging between 5 and 280 were selected as hierarchical microporous materials acting as adsorbents. The incorporation of platinum on tungsten oxide was done by means of the photodeposition method. Pt-loaded WO₃ was dispersed on the zeolites and subjected to a lyophilization process. Their photocatalytic properties towards the abatement of representative pollutants e.g., acetic acid, acetaldehyde and trichloroethylene, were analyzed under different operating conditions in batch and continuous flow photoreactors. Raw materials and hybrid photocatalysts were characterized by N₂ adsorption–desorption, XRD, UV–vis spectroscopy, XPS and TEM microscopy. The adsorption ability of the photocatalysts towards the selected pollutants was studied under dynamic conditions. The textural properties of the photocatalysts were not the main factor controlling their adsorption ability. The incorporation of WO₃–Pt on the zeolite results in Vis light responsive materials. Monoclinic WO₃ crystal phase was identified in all zeolitic materials. Large WO₃–Pt aggregates were detected on Zeolite Y (ca. 300 nm) with low Si/Al content in contrast with highly dispersed phase for ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 280) (ca. 100 nm). All WO₃–Pt hybridized zeolites showed photoactivity for the degradation of the studied pollutants under Vis light, improving the performance of bare WO₃–Pt. The results shown in this work reveal the influence of the hydrophobicity of the siliceous material for the adsorption of reaction intermediates or byproducts and as a consequence for the determination of the rates of CO₂ formation under static conditions. A *F*(Static) function, dependent of the Si/Al ratio and the BET area, to correlate the difference trend of the amount of CO₂ released produced by the hybrid composites, under static and dynamic conditions is proposed.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The development of Vis-responsive photocatalysts for air purification is amongst the main goals in the research area of photofunctional materials [1–3]. Due to its stability, nontoxicity, cost effectiveness and photoactivity, titanium dioxide (TiO₂) is the most extensively studied photocatalyst [4,5]. However, TiO₂ is only active under UV light, which is only about the 5% of the solar radiation spectrum.

Different approaches have been reported in literature for the development of visible light active photocatalysts. Most attempts are based upon the incorporation of foreign elements onto TiO₂ including noble and transition metals such as Au, Ag, Cu, Pt or Pd, cationic or anionic doping with non-metal elements such as -C, -P, -S and -N. The coupling of semiconductors with TiO₂ such as titanates (FeTiO₃/TiO₂, NiTiO₃/TiO₂, CoTiO₃/TiO₂), mixed oxides or sulfides (Fe₂O₃/TiO₂, WO₃/TiO₂, CdS/TiO₂), is another alternative [3,6]. Tungsten oxide (WO₃), with a band gap ranging from 2.5 to 2.8 eV and its deeper valence band (+3.1 eV), can absorb efficiently the visible light and as a consequence can be an interesting alternative to TiO₂ for the degradation of organic compounds under Vis light. In addition, WO₃ is a nontoxic semiconductor,

* Corresponding author. Fax: +34 913466037.

E-mail address: silvia.suarez@ciemat.es (S. Suárez).



Decahedral anatase titania particles immobilized on zeolitic materials for photocatalytic degradation of VOC



I. Jansson^a, K. Kobayashi^b, H. Hori^b, B. Sánchez^a, B. Ohtani^b, S. Suárez^{a,*}

^a CIEMAT, Renewable Energy Division, FOTOAIR: Group of Analysis and Photocatalytic Treatment of Pollutants in Air, Avda. Complutense, 40, 28040, Madrid, Spain

^b Institute for Catalysis, Hokkaido University, Sapporo 001-0021, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 July 2016

Received in revised form 6 November 2016

Accepted 21 November 2016

Available online 9 December 2016

Keywords:

Photocatalysis

Decahedral anatase particles

Zeolites

Adsorbent–Photocatalyst Hybrids

Air treatment

VOC

ABSTRACT

Decahedral anatase titania particles (DAPs) immobilized on zeolites (zeolite/DAP hybrids), have been prepared by the first time. DAPs have been synthesized from titanium chloride (TiCl_4) through a gas-phase reaction process by rapid heating and quenching. DAPs with well-defined $\{101\}$ and $\{001\}$ facets were synthesized and dispersed onto the zeolites. The incorporation of an 8wt% of DAPs into the zeolites has been achieved by means of the freezing-drying technique. Two types of zeolites (ZSM-5 and zeolite Y) with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ contents have been selected as adsorbents. The photocatalytic properties for the degradation of representative volatile organic compounds (VOC), i.e. acetaldehyde, formaldehyde or trichloroethylene were analyzed under batch and continuous flow reactors. Raw materials and composites were characterized by SEM, N_2 adsorption-desorption, UV–vis spectroscopy, XRD, zeta potential and the amount of VOC adsorbed was measured at dynamic conditions. Zeolite/DAP hybrids combine the textural and crystalline properties of zeolite and DAPs phases. The zeolite type (crystal structure, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio and surface net charge) play a relevant role in the dispersion of DAPs. Zeolite/DAP composites show better photocatalytic performance than those prepared with commercial TiO_2 due to the presence of $\{001\}$ facets in the former. The composites prepared with hydrophobic ZSM-5 and DAPs, are the most versatile materials for photooxidation of aldehydes and organochloride compounds, with substantially less formation of non-desirable reaction products respect to those based on benchmark TiO_2 .

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Heterogeneous photocatalysis is one of the most promising technologies for air decontamination [1]. TiO_2 is the main semiconductor component used as photocatalyst because is a non-toxic, abundant and inexpensive material endowed with high photocatalytic efficiency and chemical stability [2]. Despite these properties, TiO_2 still presents limitations affecting its photocatalytic performance. On one hand, it is only active under UV light, and therefore it can only use about a 5% of the total solar radiation spectrum [3]. On the other hand, when the activation of the photocatalyst occurs, a high fraction of the electrons promoted from the valence band to the conduction band become recombined, reducing the photocatalytic efficiency greatly [4]. In this regard, it has been reported that the recombination process occurs at grain boundaries and crystalline defects. Therefore, the synthesis of crystalline

TiO_2 particles with a low density of defects is a promising strategy to improve the photocatalytic performance [5]. It is reported in the literature that TiO_2 $\{001\}$ facets are more reactive towards the dissociative adsorption of reactant molecules than $\{101\}$ ones [6,7]. Decahedral anatase titania particles (DAPs) exhibit a high fraction of $\{101\}$ facets along with two additional square $\{001\}$ facets. As a result, DAPs show a great potential as photocatalysts for the degradation of organic pollutants [5,8]. The preparation of DAPs can be performed by hydrothermal reactions using fluorine species as shape-control reagents [9–11]. The drawback of this method, however, is the strong adsorption of the shape-control reagents at the surface of the synthesized particles which severely affects the photodegradation efficiency [12]. To synthesize anatase TiO_2 crystals with $\{001\}$ facets without using fluorine species, the crystal growth should to be confined within the kinetically controlled regime under non-equilibrium conditions. These conditions can be achieved by conducting the synthesis at high-temperature using rapid heating and quenching processes in gas-phase reaction [13].

Adsorbent-photocatalyst hybrid materials (APHs), are bifunctional materials based on the combination of an adsorbent and a

* Corresponding author.

E-mail address: silvia.suarez@ciemat.es (S. Suárez).

ZSM-5/TiO₂ Hybrid Photocatalysts: Influence of the Preparation Method and Synergistic Effect

I. Jansson¹ · S. Suárez¹ · F. J. García-García² · B. Sánchez¹

© Springer Science+Business Media New York 2017

Abstract In this work, the influence of the preparation method of ZSM-5/TiO₂ hybrids on the photocatalytic performance for removal of formaldehyde (HCHO) or trichloroethylene (C₂HCl₃) in gas phase was analyzed. For this purpose, two methods for the synthesis of the hybrids, the incipient wetness impregnation (I) and the mechanical mixing method (M), were selected. The photocatalysts were characterized by N₂ adsorption–desorption, TEM, UV–Vis spectroscopy, XRD and electrophoretic migration. Also, the adsorption ability of the individual materials and hybrids was analyzed. ZSM-5/TiO₂ hybrids showed higher photocatalytic activity than bare TiO₂, independently of the preparation method selected. Mechanical mixing is a simple and easily scalable method to prepare highly active photocatalyst with high amounts of titania. The internal diffusion processes of the reactants to the active sites could be improved due to the micro–mesoporous structure developed on these hybrids. Incipient wetness impregnation method leads to photocatalysts with higher photodegradation rates per active site. The hybrids synthesized by this method show TiO₂ nanoparticles homogeneously dispersed on the ZSM-5 phase. The fraction of TiO₂ exposed on the surface ca. 75 mol% was similar for materials prepared by both methods, explaining the similar adsorption and photocatalytic properties, independently of the TiO₂ content. The nature of the pollutant has an important role in the adsorption and photocatalytic properties of the composites.

Finally, the effect of the incorporation of the zeolite in the photocatalytic system was analyzed. For this purpose, the influence of the zeolite and titania arrangement in the sample holder on the photodegradation rate was analyzed. Although the incorporation of the zeolite induces a positive effect on the photocatalytic performance, independently of the position on the sample holder, a clear synergistic effect when both phases were in intimate contact such as in the ZSM-5/TiO₂ hybrid was observed.

Keywords ZSM-5/TiO₂ · Hybrid photocatalysis · Volatile organic compounds · Formaldehyde · Trichloroethylene

1 Introduction

The impact of air pollution on the human health and environment is a major concern in today's society [1]. Volatile organic compounds (VOCs) contribute to important atmospheric phenomena such as the photochemical smog by reaction with NO_x in the presence of sunlight and the subsequent formation of tropospheric ozone. Photocatalytic oxidation is an efficient technology for the removal of VOCs [2]. Due its stability, low price, non-toxicity and inherent photoactivity, TiO₂ is the most extensively studied photocatalyst [3]. In the last years, different alternatives have been addressed in order to enhance TiO₂ properties and improve the photocatalytic performance avoiding the formation of non-desirable reaction products [4].

One emerging area of interest in this field is the development of adsorbent-photocatalyst hybrids (APHs). APHs are bifunctional materials based on the combination of adsorbent and semiconductor properties [5]. APHs have higher photodegradation rates than bare TiO₂ and they can adsorb reaction intermediates and/or partially oxidized products

✉ S. Suárez
silvia.suarez@ciemat.es

¹ FOTOAIR-Ciemat, Renewable Energy Division, CIEMAT, Avda. Complutense 40, 28040 Madrid, Spain

² ICTS-CNM, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

